



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Departamento de Engenharia de Alimentos

SECAGEM DE CLARA DE OVO EM LEITO DE JORRO FLUIDIZADO BIDIMENSIONAL

Divair Christ

ENGENHEIRO AGRÍCOLA, 1992 (UNIOESTE – CASCAVEL – PR)

MsC. ENGENHEIRO AGRÍCOLA, 1996 (UFV – VIÇOSA – MG)

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Orientadora

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Co-Orientadora

Tese apresentada à Comissão de
Pós-Graduação da Faculdade de
Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de Doutor
em Engenharia de Alimentos.

CAMPINAS

FEVEREIRO DE 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C461s Christ, Divair
Secagem de clara de ovo em leito de jorro fluidizado
bidimensional / Divair Christ. – Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Rosiane Lopes da Cunha
Co-orientador: Florência Cecília Menegalli
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Clara de ovo. 2. Secagem. 3. Reologia. 4.
Otimização. 5. Leito de jorro. 6. Desnaturação protéica. I.
Cunha, Rosiane Lopes da. II. Menegalli, Florência Cecília. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
de Alimentos. IV. Título.

(ckn/fea)

Titulo em ingles: Drying of egg white in a 2D spouted fluidized bed

Palavras-chave em inglês (Keywords): Egg White, Drying, Rheology, Optimization,
Spouted bed, Protein denaturation

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Rosiane Lopes da Cunha

Luis Antonio Viotto

Ana Lúcia Gabas

Vânia Regina Nicoletti Telis

Roger Darros Barbosa

Maria Isabel Rodrigues

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Orientadora – DEA / FEA – UNICAMP

Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas
Membro –ZEA / FZEA – USP

Prof. Dr. Luis Antonio Viotto
Membro – DEA / FEA – UNICAMP

Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues
Membro – DEA / FEA – UNICAMP

Prof. Dr. Róger Darros Barbosa
Membro – DETA / IBILCE – UNESP

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis
Membro – DETA / IBILCE – UNESP

Dedicatória

*Aos meus pais, João (in memoriam) e Teresinha,
com todo amor, gratidão e saudades...*

*Aos meus irmãos, Airton, Aido e Dione,
pelo carinho e pela força...*

*Aos meus sobrinhos,
pela alegria da vida...*

*Aos meus cunhados
pela amizade e presença nas horas de dificuldades...*

*A Gilse,
pelo seu carinho e amor em todos os momentos...*

DEDIÇÃO.

*A Deus, pela vida
OFEREÇO*

*“Se eu pude enxergar mais longe,
é porque estava sobre os ombros de gigantes”*

Isaac Newton

Agradecimentos

À Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha um agradecimento especial pelo tempo dedicado e pela valiosa orientação, incentivo e entusiasmo demonstrado como orientadora para o êxito desta tese.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) e ao Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), pela acolhida, oportunidade e infra-estrutura para a realização desta.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas (CCET) e Colegiado de Engenharia Agrícola pela licença concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Aos membros da banca examinadora pelas valiosas correções e sugestões que contribuíram para aperfeiçoar este trabalho.

À Profa. Dra. Florência, pelas sugestões na co-orientação desta tese.

Ao Grupo de Pesquisa do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) e aos integrantes da Linha de Pesquisa em Reologia pelos trabalhos em equipe, discussões e sugestões que enriqueceram a minha formação.

Aos Professores da FEA, responsáveis pelas disciplinas cursadas que foi o alicerce deste trabalho.

À Katiuchia, pelas inúmeras contribuições, sugestões, discussões, ajuda e ensinamentos na operação dos equipamentos.

Ao colegas do LEP, David, Gustavo, Seve, Angela, Carol, Ana Braga, Angelo, Aninha, Alfredo, Delia, Leila, Eliana e demais, pelo apoio, cooperação, ajuda e instruções.

Aos funcionários da FEA, técnicos de laboratório, bibliotecários, secretários, motorista e a todos que cooperaram e contribuíram para a execução deste trabalho.

Aos do cafezinho, Katiuchia, Seve e David, pelas brincadeiras e momentos de descontração.

Ao lar acolhedor de Julio e Darlila, pelas boas rodas de chimarrão e a amizade, minha segunda casa em Campinas.

Aos amigos, Julio e Darlila, Carlos e Claudete, Paulo e Liane, Daniel e Fernanda, pelos churrascos e bons finais de semanas na companhia de vocês.

Aos meus pais, João (in memoriam) e Teresinha, pelo amor, incentivo e tudo que fizeram por mim, para chegar até aqui... Devo tudo a vocês.

Aos meus irmãos, sobrinhos e demais familiares, por todo carinho, amizade, alegria e incentivo.

À Gilse, por me mostrar o verdadeiro amor e passar por momentos felizes, estressantes, saudade, distância... Te amo, você é muito especial para mim.

Enfim, à todos aqueles com quem convivi, aprendi e recebi incentivos, onde as pessoas ainda conseguem cultivar a amizade e solidariedade, e que de alguma forma colaboraram neste trabalho.

Termino agradecendo a Deus, pela força divina, saúde, graça e sabedoria.

Sou eternamente grato, meu MUITO OBRIGADO!

Agradecimento a DEUS

Eu pedi Força...

e Deus me deu Dificuldades para me fazer forte.

Eu pedi Sabedoria...

e Deus me deu Problemas para resolver.

Eu pedi Prosperidade...

e Deus me deu Cérebro e Músculos para trabalhar.

Eu pedi Coragem...

e Deus me deu Perigo para superar.

Eu pedi Amor...

e Deus me deu pessoas com Problemas para ajudar.

Eu pedi Favores...

e Deus me deu Oportunidades.

Eu não recebi nada do que pedi...

Mas eu recebi tudo de que precisava.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvii
NOMENCLATURA	xx
RESUMO	xxii
SUMMARY	xxiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos Gerais	3
1.2 Objetivos Específicos	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 O Ovo	7
2.1.1 Produção e industrialização de ovos	8
2.1.2 Processamento do ovo e as alterações na qualidade do produto	10
2.2 Secagem	11
2.3 Métodos de secagem	11
2.4 Secador de leite fluidizado	12
2.5 Secadores de leite de jorro e jorro fluidizado	13
2.6 Secagem e qualidade do produto	18
2.6.1 Solubilidade protéica em água	19
2.6.2 Propriedades térmicas: desnaturação protéica	20
2.6.3 Cor	21
2.6.4 Propriedades reológicas a baixas e altas deformações	25
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Matéria prima	35
3.2 Processo de secagem	35
3.3 Planejamento Experimental das condições de secagem	39
3.4 Operação do secador	41
3.5 Avaliação do processo de secagem	42
3.5.1 Distribuição do teor de umidade e massa seca aderida aos inertes	42
3.5.2 Distribuição de temperaturas no interior do leite	43
3.5.3 Propriedades psicrométricas do ar	43
3.5.4 Teor de umidade do produto final	47
3.5.5 Teor de proteína total	47
3.5.6 Eficiência de recuperação do pó pelo ciclone	47
3.6 Avaliação das propriedades físicas do produto	48
3.6.1 Reidratação do produto	48
3.6.2 Avaliação instrumental da cor	48

3.6.3	Propriedades térmicas: grau de desnaturação das proteínas.....	49
3.6.4	Solubilidade protéica em água	51
3.6.5	Caracterização reológica dinâmica.....	52
3.7	Análise estatística e otimização do sistema.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Efeito das condições de processo sobre a distribuição de temperaturas no interior do secador	59
4.2	Distribuição do teor de umidade e matéria seca retida nos inertes no secador	67
4.2.1	Efeito das condições de processo sobre a distribuição do teor de umidade no leito	68
4.2.2	Efeito das condições de processo sobre a massa seca retida nas esferas inertes (M_{SR}).....	73
4.3	Avaliação do processo e características do pó.....	79
4.3.1	Efeito das condições de processo sobre a umidade do produto	81
4.3.2	Efeito das condições de processo sobre a eficiência de recuperação da matéria seca	87
4.3.3	Efeito das condições de processo sobre o teor de proteína	90
4.3.4	Efeito das condições de processo sobre a cor do produto em pó	90
4.4	Características da clara de ovo reidratada	104
4.4.1	Solubilidade protéica em água	104
4.4.2	Cor do albúmen em pó dissolvido em água	111
4.4.3	Índice croma (C^*)	119
4.4.4	Propriedades térmicas.....	120
4.5	Propriedades reológicas a baixas deformações	131
4.5.1	Processo de gelificação.....	132
4.5.2	Varredura de tempo.....	137
4.5.3	Espectro mecânico	140
4.5.4	Modelo generalizado de Maxwell	143
4.5.5	Módulo de elasticidade (E)	145
4.6	Propriedades reológicas a altas deformações	146
4.6.1	Tensão na ruptura	149
4.6.2	Deformação na ruptura ou deformabilidade	150
4.7	Otimização global do sistema	152
5	CONCLUSÕES.....	159
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
	ANEXO A	173
	ANEXO B	175
	ÍNDICE REMISSIVO	185

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fluxograma do processamento de albúmen, gema e ovo integral, em uma planta industrial.	10
Figura 2.2 Desenho esquemático de um secador de leite de jorro fluidizado bidimensional, Onde: A= fluxo de ar na região anular; J= fluxo de ar de jorro, L_1 = Largura do leite; L_J = Largura do jorro; L_2 = Espessura do leite e H= altura do leite.	16
Figura 2.3 Esquema para medição de cores CIELAB 1976, L^* (claro-escuro), a^* (verde-vermelha) e b^* (azul-amarelo). Fonte: Handprint (2005).	23
Figura 2.4 Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos.	27
Figura 2.5 Elementos do modelo generalizado de Maxwell para relaxação das tensões, onde E_e , E_1 , $E_2, \dots E_n$, são molas e η_1 , $\eta_2, \dots \eta_n$, são amortecedores.	32
Figura 3.1 Vista esquemática lateral e frontal. (A) Ventilador centrífugo; (B) Válvula globo; (C) Medidor de fluxo; (D) Resistências elétricas; (E) Regulador de voltagem; (F) Derivação do ar; (G) Uniformizador da linha de fluxo de ar; (H) Distribuidor de ar para o jorro e ânulo; (I) Flanges; (J) Alimentação de ar para o ânulo; (K) Leite; (L) Ciclone; (M) Alimentação de ar para o jorro; (N) Ponto de alimentação das amostras de clara de ovo <i>in natura</i> (O) Inclinação de 45° da base na região do ânulo.	36
Figura 3.2 Histogramas de distribuição dos (A) diâmetros e (B) das densidades das esferas de vidro utilizadas como inertes.	37
Figura 3.3 Ciclone utilizado para a coleta do material seco e suas dimensões (mm).	38
Figura 3.4 Eficiência média esperada para o ciclone dimensionado em função do diâmetro das partículas (KOCH e LICHT, 1977).	38
Figura 3.5 (I) Desenho esquemático do secador de leite de jorro fluidizado bidimensional e (II) Indicação do posicionamento e distâncias (mm) dos pontos para coleta de temperaturas e de amostras durante a secagem.	39
Figura 3.6 Gráfico psicrométrico indicando um exemplo das condições do ar ambiente (1), após o processo de aquecimento (2) e após o processo de umidificação do ar (3).	45
Figura 3.7 Termograma obtido na rampa de aquecimento de soluções de albúmen.	49

Figura 4.1 Gráfico psicrométrico representando as etapas de aquecimento e umidificação do ar fluidizante para o ensaio 20.	61
Figura 4.2 Gráfico psicrométrico representando das etapas de aquecimento e umidificação do ar fluidizante para o Ensaio 21.	61
Figura 4.3 Superfícies de resposta para prever a temperatura do ar+esferas na base do jorro (ponto 1) em função da: (A) temperatura e razão vazão de jorro/vazão de ânulo e (B) temperatura e velocidade de ar no jorro.	65
Figura 4.4 Superfícies de resposta do modelo para prever a temperatura do ar+esferas na fonte do jorro (ponto 2) em função da temperatura do ar de secagem e da vazão de ar para (A) 2,0, (B) 6,0 e (C) 10,0 g/min de vazão de pasta, bem como a temperatura na região anular (ponto 3) para (D) 2,0, (E) 6,0 e (F) 10,0 g/min de vazão de pasta.	65
Figura 4.5 Superfícies de resposta para prever o teor de umidade do material aderido às partículas inertes (A) na fonte do jorro e (B) na região anular em função da temperatura e da vazão de ar.	71
Figura 4.6 Superfícies de resposta para prever a M_{SR} nas partículas inertes retirada (A) na base do jorro e (B) na fonte do jorro.	75
Figura 4.7 Superfícies de respostas para prever a M_{SR} retirada na região anular para (A) 0,6, (B) 1,0 e (C) 1,4 de razão vazão de jorro/vazão de ânulo.	76
Figura 4.8 Superfície de resposta para prever a M_{SR} nas partículas inertes retiradas 60 minutos após o final do processo de alimentação.	79
Figura 4.9 Estimativa dos efeitos lineares significativos das variáveis independentes temperatura e vazão total de ar sobre a resposta teor de umidade do produto em pó	83
Figura 4.10 Superfícies de resposta do modelo para prever o teor de umidade do produto em pó, em função da temperatura e da vazão de pasta para (A) 97,1, (B) 117,7 e (C) 138,3 m ³ /h de vazão de ar, bem como da temperatura e razão vazão de jorro/vazão de ânulo para (D) 97,1, (E) 117,7 e (F) 138,3 m ³ /h de vazão de ar.	84
Figura 4.11 Estimativa dos efeitos das variáveis temperatura e vazão de pasta sobre a resposta eficiência de recuperação de pó.	87
Figura 4.12 Superfície de resposta do modelo para prever a eficiência de recuperação de pó em função da temperatura do ar de secagem e da vazão de pasta.	88
Figura 4.13 Correlação entre a eficiência de recuperação de pó e massa seca retida nas esferas 60' após o final do processo de alimentação de pasta.	90
Figura 4.14 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura, vazão de ar e vazão de pasta sobre o ângulo de coloração do produto em pó.	93

Figura 4.15 Superfícies de resposta para prever o ângulo de coloração do produto em pó em função da temperatura e da vazão de pasta para (A) 97,1, (B) 117,7 e (C) 138,3 m ³ /h de vazão total de ar.	94
Figura 4.16 Superfícies de resposta para prever o ângulo de coloração do produto em pó em função da temperatura e da velocidade do ar (A) no jorro e (B) no ânulo.	97
Figura 4.17 Correlação entre o ângulo de coloração do pó e (A) a eficiência de recuperação de massa seca e (B) o teor de umidade do pó.	98
Figura 4.18 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura, vazão de ar, vazão de pasta e da razão vazão de jorro/vazão de ânulo sobre o índice de croma.	98
Figura 4.19 Superfícies de resposta para prever o índice de croma do produto em pó em função da temperatura e da vazão de pasta para diferentes combinações de vazão de ar e razão vazão de jorro/vazão de ânulo.	99
Figura 4.20 Superfícies de resposta para prever o índice de croma do produto em pó em função da temperatura e da velocidade do ar (A) no jorro e (B) no ânulo.	103
Figura 4.21 Correlação entre o índice de croma e o ângulo de coloração do pó.	104
Figura 4.22 Teor de proteínas solúveis em solução aquosa a diferentes pHs. Médias seguidas pela mesma letra são estatisticamente iguais ($p>0,1$).	104
Figura 4.23 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura e vazão de ar sobre a solubilidade protéica em água do albúmen em pó obtido em leite de jorro fluidizado.	105
Figura 4.24 Superfície de resposta para prever o teor de solubilidade protéica em solução aquosa em função da temperatura e da vazão do ar de secagem.	106
Figura 4.25 Superfície de resposta para prever o teor de solubilidade protéica em solução aquosa em função da temperatura e da velocidade do ar de secagem no ânulo.	109
Figura 4.26 Correlação entre a solubilidade protéica e (A) teor de umidade do pó, (B) ângulo de coloração do pó, (C) eficiência de recuperação de massa seca e (D) matéria seca retida 60' após o final da alimentação.	111
Figura 4.27 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura, vazão de ar e vazão de pasta sobre a luminosidade (L^*) de soluções de albúmen em pó dissolvido em água.	113
Figura 4.28 Superfícies de resposta para prever o índice de luminosidade (L^*) de albúmen em pó reidratado em função da temperatura e da vazão do ar de secagem para (A) 2,0, (B) 6,0 e (C) 10,0 g/min de vazão de pasta.	114

Figura 4.29 Estimativa dos efeitos lineares significativos ($p < 0,1$) das condições de secagem em leito de jorro fluidizado sobre o índice de luminosidade (L^*) de albúmen em pó reidratado.	115
Figura 4.30 Superfícies de resposta para prever o índice de luminosidade (L^*) de albúmen reidratado em função da temperatura e da velocidade do ar de secagem no jorro para (A) 2,0, (B) 6,0 e (C) 10,0 g/min de vazão de pasta.....	115
Figura 4.31 Valores experimentais e preditos pelo modelo para o ângulo de coloração do albúmen reidratado, obtido em diferentes temperaturas de secagem.	118
Figura 4.32 Correlação entre o ângulo de coloração apresentado pela solução de albúmen e pelo produto em pó.	119
Figura 4.33 Valores experimentais e preditos pelo modelo para o índice de croma da solução de albúmen em função da temperatura do ar de secagem.	119
Figura 4.34 Correlação entre o índice de croma apresentado pelo produto em pó e pela solução de albúmen.	120
Figura 4.35 Termogramas do albúmen submetido a secagem a diferentes temperaturas (55, 75 e 95 °C), destacando-se os picos endotérmicos de desnaturação da conalbumina, lisozima e ovalbumina.....	122
Figura 4.36 Superfícies de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da conalbumina (A) em função da vazão de pasta e da razão vazão de jorro/vazão de ânulo e (B) em função da temperatura e da vazão do ar de secagem.....	125
Figura 4.37 Superfície de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da conalbumina em função da vazão de pasta e da velocidade do ar no ânulo.....	126
Figura 4.38 Superfície de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da ovalbumina, em função da temperatura e da vazão de pasta.	129
Figura 4.39 Correlação entre o grau de desnaturação da (A) conalbumina e (B) ovalbumina em função da solubilidade protéica da clara de ovo seca em leito de jorro fluidizado.	131
Figura 4.40 Desenvolvimento médio de G' nos ensaios a diferentes temperaturas em função da temperatura durante o aquecimento a taxa de 1 °C/min, tensão de 0,7 Pa e frequência de 0,1 Hz de soluções de albúmen obtido em leito de jorro fluidizado. Curvas obtidas a partir de pós secos em diferentes temperaturas e dissolvidas em água destilada.....	133
Figura 4.41 Transição de dG^*/dT (Pa/°C) em função da temperatura para soluções de albúmen seco em leito de jorro fluidizado a diferentes temperaturas.....	134

Figura 4.42 Estimativa dos efeitos lineares das condições de secagem sobre a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura (T_s) em géis de albúmen.	135
Figura 4.43 Temperatura de início do desenvolvimento da estrutura (T_s) para soluções de albúmen seco em diferentes condições de processo.	135
Figura 4.44 Variação dos módulos dinâmicos G' e G'' de soluções de albúmen seco em leito de jorro fluidizado em função do tempo. Temperatura: 80 °C, tensão: 35 Pa e frequência: 0,1 Hz, sendo (A) 55 °C (ensaio 20), (B) 75 °C (média dos ensaios 17 a 19) e (C) 95 °C (ensaio 21) as temperaturas do ar de secagem.	138
Figura 4.45 Correlação entre o parâmetro k e a temperatura do ar de secagem da clara de ovo em leito de jorro fluidizado	140
Figura 4.46 Espectros mecânicos de géis de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado sendo (A) 55 °C (ensaio 20), (B) 75 °C (média dos ensaios 17 a 19) e (C) 95 °C (ensaio 21) as temperaturas do ar de secagem.	140
Figura 4.47 Módulo de armazenamento (G') de soluções de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado em diferentes temperaturas do ar de secagem.	141
Figura 4.48 Correlação entre G_0 em função do grau de desnaturação da (A) conalbumina e (B) ovalbumina.....	142
Figura 4.49 Correlação entre G_0 em função da vazão do ar de secagem.	142
Figura 4.50 Variação da tensão em função do tempo em ensaio de relaxação de géis de albúmen a 5% de deformação (ensaio 18 do planeamento experimental).....	143
Figura 4.51 Correlação entre o módulo de elasticidade (E) em função de (A) G_0 e (B) vazão do ar de secagem.....	146
Figura 4.52 Variação da tensão em função da deformação em ensaio de ruptura de géis de albúmen. Ensaio 18 do planeamento.	147
Figura 4.53 Superfície de resposta para prever a tensão na ruptura em função da temperatura e da vazão de pasta.....	149
Figura 4.54 Superfície de resposta para prever a deformação na ruptura em função da temperatura e da vazão de pasta.....	150
Figura 4.55 Correlação entre tensão e deformação na ruptura de géis formados por tratamento térmico de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado.....	151
Figura 4.56 Índices de desejabilidade global em função dos níveis de (A) temperatura, (B) vazão de ar, (C) razão vazão de jorro/vazão de ânulo e (D) vazão de pasta.....	155

Figura 4.57 Desejabilidade global em função das diversas interações entre as variáveis independentes.....	156
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Matriz do planejamento definindo os níveis estabelecidos das quatro variáveis de processo	40
Tabela 3.2 Matriz do planejamento completo 2^4 e suas variáveis independentes: temperatura e vazão total do ar de secagem, razão vazão de jorro/vazão de ânulo (com respectivas vazões e velocidades) e vazão de pasta.....	40
Tabela 3.3 Propriedades psicrométricas do ar.....	45
Tabela 4.1 Temperaturas médias durante a secagem em três pontos no interior do leito do secador.....	59
Tabela 4.2 Efeitos das condições de secagem sobre a temperatura do ar+esferas em três pontos no interior do leito de secagem	63
Tabela 4.3 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para a estimativa das temperaturas do ar+esferas no interior do leito e parâmetros estatísticos do modelo	64
Tabela 4.4 Teor de umidade e matéria seca retida nas esferas, retiradas 60 minutos após o início do processo de secagem, em três pontos diferentes do leito do secador, e também matéria seca retida nas esferas após o final do processo de secagem.....	68
Tabela 4.5 Efeitos lineares das condições do processo de secagem sobre o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas no interior do leito 60' após o início do processo em 3 pontos diferentes.....	69
Tabela 4.6 Coeficientes de regressão para prever o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas em três pontos no interior do leito de secagem.....	69
Tabela 4.7 Efeitos significativos das condições de processo sobre o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas 60 minutos após o início do processo em 3 pontos diferentes do leito, considerando as velocidades de jorro e ânulo.	73
Tabela 4.8 Efeitos lineares das condições de processo sobre a M_{SR} retiradas 60 minutos após o início do processo de secagem em 3 pontos diferentes do leito e 60 minutos após o final do processo de alimentação	74
Tabela 4.9 Coeficientes de regressão para prever a M_{SR} retirada 60 minutos após o início do processo de secagem, em 3 pontos diferentes do leito, e 60 minutos após o final do processo de alimentação	75

Tabela 4.10 Efeitos das condições de secagem sobre M_{SR} na região anular e coeficientes de regressão para prever a M_{SR} retirada 60 minutos após o início da alimentação, bem como os parâmetros estatísticos do modelo	77
Tabela 4.11 Solubilidade, teores de umidade e proteína do pó e eficiência de coleta de pó pelo ciclone.....	81
Tabela 4.12 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para a estimativa do teor de umidade final do produto em pó e os parâmetros estatísticos do modelo	83
Tabela 4.13 Efeitos lineares e de interação das condições de secagem sobre o teor de umidade do produto	85
Tabela 4.14 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para a estimativa do teor de umidade final do produto em pó e os parâmetros estatísticos do modelo	87
Tabela 4.15 Parâmetros de cor do albúmen em pó obtido por meio de secagem em leito de jorro fluidizado bidimensional	90
Tabela 4.16 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para prever o ângulo de coloração do produto em pó e os parâmetros estatísticos do modelo	94
Tabela 4.17 Efeitos das condições do processo de secagem e coeficientes de regressão do modelo para prever o ângulo de coloração do pó e os parâmetros estatísticos do modelo	95
Tabela 4.18 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever o índice de croma do pó coletado.....	99
Tabela 4.19 Efeitos das condições do processo de secagem, coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo para prever o índice de croma do pó	101
Tabela 4.20 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever o teor de solubilidade das proteínas em água (pH 8,0).	106
Tabela 4.21 Cor das soluções de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado e dissolvidos em água destilada (pH 8,0)	112
Tabela 4.22 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever a luminosidade do produto reidratado	113
Tabela 4.23 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever o índice de luminosidade (L^*) de albúmen reidratado	115
Tabela 4.24 Propriedades térmicas da conalbumina e ovalbumina em soluções preparadas com albúmen em pó obtido em leito de jorro fluidizado	121

Tabela 4.25 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para a estimativa da entalpia e grau de desnaturação da conalbumina	125
Tabela 4.26 Efeitos significativos, coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para a estimativa a entalpia e grau de desnaturação da conalbumina	126
Tabela 4.27 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para a estimativa da entalpia e grau de desnaturação da ovalbumina	127
Tabela 4.28 Propriedades reológicas a baixas deformações obtidas em ensaios dinâmicos e de compressão uniaxial de soluções e géis térmicos de albúmen	131
Tabela 4.29 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para prever a temperatura de início de formação do gel e os parâmetros estatísticos do modelo	135
Tabela 4.30 Parâmetros de ajuste e constantes de tempo da cinética de gelificação de albúmen após aquecimento de 30 a 80 °C a uma taxa de 1 °C/min e tratamento térmico a 80 °C/30 min	139
Tabela 4.31 Parâmetros de ajustes da equação de Maxwell com dois elementos para descrição do comportamento viscoelástico de géis de albúmen seco em leite de jorro fluidizado	144
Tabela 4.32 Propriedades mecânicas de géis térmicos de albúmen obtido em secador de leite de jorro fluidizado.....	147
Tabela 4.33 Valores mínimos e máximos das variáveis dependentes e sua desejabilidade (d) para otimização global do sistema.....	152
Tabela 4.34 Solução global para as variáveis independentes para gerar as respostas desejadas	155
Tabela 4.35 Valores ótimos das variáveis dependentes obtidos pela otimização global do sistema	157
Tabela 1A Composição química do ovo de galinha	173
Tabela 2A Evolução da produção de ovos de galinha no Brasil	173

NOMENCLATURA

Símbolo	Propriedade	Unidade
A	Concentração de proteína no sobrenadante	%
a*	Cromaticidade vermelho-verde	Adimensional
A ₀	Área inicial da amostra	m ²
a ₀ e a _i	Parâmetros de ajuste da regressão	-
B	Concentração de proteína na amostra em pó	%
b*	Cromaticidade amarelo-azul	Adimensional
b ₀ , b _i , b _{ii} , b _{ij}	Coefficientes da regressão do modelo	-
C*	Índice de croma	Adimensional
d _i	Desejabilidade	Adimensional
E	Módulo de elasticidade	kPa
E _e	Módulo elástico de equilíbrio	kPa
E _i	Módulos elásticos	kPa
E _r	Eficiência de recuperação do pó	%
F(t)	Força no tempo t	N
F _{cal}	Pontos da distribuição F (Calculado)	-
F _{FA}	Pontos da distribuição F (Falta de ajuste)	-
F _{tab}	Pontos da distribuição F (Tabelado)	-
G*	Módulo complexo	kPa
G'	Módulo de armazenamento	kPa
G''	Módulo de dissipação	kPa
G ₀	Platô do módulo de armazenamento na varredura de frequência	kPa
GD	Grau de desnaturação das proteínas	%
h	Entalpia	kJ/kg
H	Altura do leito de jorro bidimensional	mm
H(t)	Altura da amostra no tempo t	m
H*	Ângulo de coloração ou tom	° (Graus)
H ₀	Altura inicial da amostra	m
J/A	Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	Adimensional
k	Constante de tempo para o equilíbrio	Adimensional
L*	Índice de luminosidade	Adimensional
L ₁	Largura do leito de jorro bidimensional	mm
L ₂	Espessura do leito de jorro bidimensional	mm
L _J	Largura do jorro	mm
M _{SR}	Massa seca retida nas esferas inertes	g/kg
n	Número de elementos do modelo de Maxwell	Número
N _{HCl}	Normalidade da solução de HCl	mol
P _a	Quantidade de matéria seca alimentada	kg
P _c	Quantidade de matéria seca coletada no ciclone	kg

P_e	Peso das esferas secas e sem material aderido	kg
P_f	Peso final das esferas secas com material aderido	kg
P_i	Peso inicial das esferas úmidas com material aderido	kg
Q_{ar}	Vazão total de ar no sistema	m ³ /h
Q_{pa}	Vazão de pasta	g/min
rh	Umidade relativa	%
$S\%$	Solubilidade protéica	%
T_1	Temperatura estimada na base do jorro	°C
t	Tempo	s
T	Temperatura de bulbo seco	°C
T	Temperatura do ar de secagem	°C
Td	Temperatura de ponto de orvalho	°C
T_d	Temperatura de desnaturação	°C
T_{onset}	Temperatura de início da desnaturação	°C
T_s	Temperatura de início de desenvolvimento da estrutura	°C
T_w	Temperatura de bulbo úmido	°C
$U_{b.s.}$	Conteúdo de umidade (base seca)	%
v	Volume específico	m ³ /kg
V_a	Velocidade do ar na saída do ânulo	m/s
V_{HCl}	Volume de solução de HCl utilizado	ml
V_j	Velocidade do ar na saída do jorro	m/s
W	Razão de mistura	kg/kg
W	Massa da amostra, sobrenadante ou albúmen	g
W_p	Massa da amostra de albúmen em pó	g
W_t	Massa total da solução (água+albúmen)	g
X_i e X_j	Variáveis independentes	-
ε_H	Deformação de Hencky na ruptura	Adimensional
γ	Deformação	Adimensional
σ	Tensão	kPa
σ_H	Tensão de Hencky na ruptura	kPa
ω	Frequência	Hz
δ	Ângulo de fase	° (Graus)
α	Ponto axial do planejamento	Adimensional
γ°	Amplitude máxima de deformação	Adimensional
σ°	Amplitude máxima de tensão	kPa
$\Delta H_{in\ natural}$	Entalpia de desnaturação da amostra <i>in natura</i>	J/g
ΔH_{seca}	Entalpia de desnaturação da amostra seca	J/g
ΔH	Entalpia de desnaturação	J/g
λ_i	Tempos de relaxação	s
ε_0	Deformação	%
η_i	Módulo viscoso de Maxwell	kPa.s
$\sigma(t)$	Tensão em função do tempo	kPa

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o processo de secagem da clara de ovo utilizando um secador de leito de jorro fluidizado bidimensional com esferas de vidro como inertes. Um planejamento fatorial completo 2^4 foi realizado, com 3 pontos centrais e oito axiais, utilizando-se as seguintes variáveis independentes: temperatura (55-95 °C) e vazão total do ar de secagem (97,1-138,3 m³/h), razão entre vazão de ar de jorro e ânulo (0,6-1,4) e vazão de alimentação de pasta (2,0-10,0 g/min). Como respostas foram avaliadas a distribuição de umidade no leito durante a secagem, teor de umidade do produto, massa de matéria seca retida pelas esferas inertes, eficiência de recuperação do pó, cor do produto em pó e depois de dissolvido em água, propriedades térmicas, teor de proteína, solubilidade em meio aquoso e propriedades reológicas a baixas e altas deformações de géis térmicos de clara de ovo. O uso de planejamento fatorial completo e superfícies de resposta foram fundamentais para avaliar o efeito simultâneo das condições de secagem em leito de jorro fluidizado sobre o processo e o produto obtido. Esta metodologia diminuiu significativamente o número de experimentos e se mostrou eficiente para conhecer a relação de causa e efeito das condições de processo sobre as respostas. Todas as condições de processo estudadas influenciaram nas características do produto obtido, porém a temperatura e a vazão de ar foram as mais importantes na definição da qualidade da clara de ovo seca em leito de jorro fluidizado. Para avaliar a relação entre as várias respostas obtidas e as variáveis de processo, bem como determinar as condições ótimas de operação do secador foi aplicada a técnica estatística da desejabilidade. Concluiu-se que os níveis ótimos de operação do secador seriam: temperatura de 73,7 °C, vazão de ar de 110,8 m³/h, razão vazão de jorro/vazão de ânulo de 1,1 (58,04 m³/h e 52,76 m³/h de vazão de jorro e ânulo, respectivamente) e vazão de pasta de 9,2 g/min. Nestas condições, 60% do total desejado para

todas as respostas seria atendido, sendo que a eficiência de recuperação de matéria seca pelo ciclone seria de 74,4% e o grau de desnaturação das proteínas seria baixo (conalbumina: 42,1% e ovalbumina: 25,5%), o que resultaria em elevado grau de solubilidade (em torno de 98%). Neste caso, a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura do gel seria estimada em 62 °C, porém a força da rede seria dada pela desnaturação da ovalbumina (temperatura de desnaturação próxima a 80 °C) e por isto, as características reológicas de géis térmicos de clara de ovo foram estudadas. Os géis térmicos (80 °C/30 min) de clara de ovo seca em leito de jorro fluidizado mostraram alta deformabilidade e características elásticas similares aos géis obtidos a partir de clara de ovo liofilizada. Assim, a partir da análise dos resultados obtidos foi possível otimizar a secagem da clara de ovo em leito de jorro fluidizado alcançando-se boa eficiência de processo e preservando suas propriedades funcionais.

PALAVRAS CHAVE: Clara de ovo; Secagem; Reologia; Otimização; Leito de jorro; Desnaturação protéica.

SUMMARY

The objective of this study was to evaluate an egg white drying process using a two-dimensional spouted fluidized bed dryer with glass spheres as the inert particles. A complete 2^4 factorial design was used, with 3 central and 8 axial points, using the following independent variables: temperature (55-95°C), total drying air flow rate (97.1-138.3 m³/h), ratio between spout and annulus air flow rates (0.6-1.4) and paste feed flow rate (2.0-10.0 g/min). As responses, the moisture distribution in the bed during drying, product moisture content, mass of dry matter adhered to inert particles, powder recovery efficiency, product colour as powder and after dissolving in water, thermal properties, protein content, solubility in aqueous medium and rheological properties at high and low deformation of heat-induced egg white gels. The use of a complete factorial design and response surfaces was fundamental to evaluate the simultaneous effect of the drying conditions in a spouted fluidized bed on the process and obtained product. This methodology significantly reduced the number of experiments and showed to be efficient to understand the cause and effect relationship of process conditions on responses. All the process conditions studied influenced the characteristics of the product obtained, but temperature and air flow rate were the most important variables in defining the quality of the egg white dried in a spouted fluidized bed. The statistical technique of desirability was used to evaluate the relationship between the various responses obtained and the process variables, and to determine the optimum dryer operating conditions. It was concluded that the optimum operational levels for the dryer were: temperature of 73.7°C, air flow rate of 110.8 m³/h, ratio of spout/annulus flow rate of 1.1 (58.04 m³/h and 52.76 m³/h of spout and annulus flow rate, respectively) and paste flow rate of 9.2 g/min. Under these conditions, 60% of the desired total for all the responses would be attained, the recovery efficiency of the dry material by the cyclone would be 74.4% and the degree of

protein denaturation would be low (conalbumin: 42.1% and ovalbumin: 25.5%), resulting in very good solubility (about 98%). In this case, the temperature at the start of the gel structure development would be estimated at 62°C, although the gel strength would be given by the ovalbumin denaturation (denaturation temperature near 80°C) and for this reason, the rheological characteristics of the thermal egg white gels were investigated. The thermal gels (80°C/30 min) of egg white dried in a spouted fluidized bed, obtained in this study, showed high deformability and elastic characteristics, similar to the gels obtained from freeze-dried egg white (literature data). Thus, from the analysis of the obtained results it was possible to optimize the drying of egg white in a spouted fluidized bed, obtaining good process efficiency yet preserving the functional properties.

KEY WORDS: Egg white; Drying; Rheology; Optimization; Spouted bed; Protein denaturation.

1 INTRODUÇÃO

No século XX, a criação de galinhas ganhou impulso em todo o mundo devido à facilidade de sua reprodução e adaptação em cativeiros, rendimento na conversão alimentar e aceitação na alimentação humana. Graças ao desenvolvimento de novas linhagens de aves poedeiras, a produção de ovos foi aumentada e, em alguns locais, o consumo de ovos passou a competir com o de carne de frango, principalmente por ser um alimento que contém proteínas de alto valor nutricional (Anexo A Tabela 1A), vitaminas e sais minerais além da gema constituir uma notável fonte lipoprotéica (STADELMAN e COTERILL, 1986). A produção de ovos de galinha no Brasil cresceu de $1,22 \cdot 10^9$ dúzias em 1979 para $2,69 \cdot 10^9$ dúzias em 2004 (Anexo A Tabela 2A) (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - I.B.G.E., 2006), porém, embora crescente, apenas 5% deste total são submetidos a algum tipo de processamento industrial (MARTINS, 2002), enquanto na Europa esse percentual chega a 20%, nos EUA 31% e no Japão 50% (MARTINS, 2002, HAMMERSHOJ et al., 2004).

As proteínas do ovo possuem muitas propriedades funcionais tais como capacidade de formação de espuma, géis e emulsões. Além de sua excelente qualidade nutricional, a clara do ovo ou albúmen é amplamente utilizada em alimentos processados, devido a suas excelentes propriedades interfaciais. Estes fatores levaram à industrialização dos ovos de galinha, especialmente pelo grande consumo de alimentos processados como maioneses, produtos de panificação e confeitaria, sorvetes e massas, que usam derivados de ovos de alta qualidade na sua formulação. É prática comum na indústria de alimentos utilizarem derivados de ovos submetidos a processos como pasteurização, desidratação ou congelamento, que proporcionam uma maior vida de prateleira associada a um produto homogêneo e mais seguro do ponto de vista microbiológico. A simplificação alcançada com o manuseio, estocagem e transporte da forma desidratada destes produtos cresceram em importância no processamento de

alimentos industrializados em face da rápida difusão do uso de ingredientes funcionais na forma de pó. A clara de ovo consiste em uma complexa mistura de proteínas, sendo a ovalbumina a que está presente em maior quantidade (~54%), seguida pela ovotransferrina (~12%) e a ovomucina (~11%). Alterações das propriedades estruturais das proteínas induzidas por processamentos térmicos, como a secagem, levam a mudanças de suas propriedades funcionais que podem prejudicar ou melhorar a qualidade do produto final (LE DENMAT et al., 1999; LEE e CHEN, 1999; FRANKE e KIEBLING, 2002).

Os produtos desidratados de ovos atingiram um nível de qualidade que permite o emprego, com vantagens, em quase todas as formulações em que estes eram tradicionalmente usados na forma líquida. Estas vantagens são:

- Redução da atividade de água, o que dificulta o desenvolvimento de microorganismos e reações bioquímicas secundárias e indesejáveis;
- Redução do volume e massa originais;
- Facilidade de manuseio, estocagem e transporte com a conseqüente redução de perdas;
- Manutenção de melhor qualidade durante a estocagem.

As secagens industriais do albúmen, gema e ovo integral líquido já eram efetuadas desde a última década do século XIX, mas com capacidade muito limitada. No início do século XX, industriais de vários países instalaram na China plantas para a secagem destes produtos. A secagem do albúmen era feita em tachos (*pan-drying*), e a gema e ovo integral líquido em secadores de esteira (*belt-drying*) (LABUZA, 1976).

Durante muitos anos, a secagem do albúmen continuou a ser feita em tachos, mas por volta de 1940, a demanda por um produto de melhor qualidade, principalmente pelas fábricas de bolos, introduziu a secagem por atomização (*spray*), sendo o processo mais utilizado pelas indústrias até os dias de hoje. No Brasil, a obtenção destes produtos desidratados apresenta um grande potencial de crescimento, pois nosso país possui um dos menores consumos per capita de ovos no mundo (GUEDES, 2005).

Como alternativa aos processos tradicionais de secagem foi desenvolvida a técnica do leito de jorro, inicialmente utilizada para a secagem de grãos (MATTHUR e GISHLER, 1955). Este processo também foi aplicado para processos químicos envolvendo partículas como: recobrimento de sólidos (ROCHA et al., 1995), pirólise e queima de carvão (MATTHUR e EPSTEIN, 1974), entre outros processos. A secagem de líquidos ou pastas em leito de jorro foi desenvolvida na Rússia na década de 60, porém modificações têm sido propostas com o propósito de melhorar a sua operacionalidade e trazer um melhor ajuste entre as características do leito e a necessidade do processo, promovendo um melhor contato entre o fluido e material sólido. A eficiência deste secador pode aumentar com a aplicação de fluidização e agitação nas extremidades e/ou a inserção de uma base inclinada, de maneira a evitar a aparição de zonas mortas que possam prejudicar o processo. O secador de leito de jorro fluidizado é considerado uma boa alternativa para a produção de produtos em pó secos de alta qualidade, além de ser um equipamento de baixo custo comparado com o secador *spray* (MAIALLE, 1996).

No entanto, a adequada escolha das condições de processo é fundamental para uma boa eficiência da secagem, bem como da qualidade do produto a ser seco. As variáveis que exercem maior influência no processo de secagem de pastas em leito de jorro fluidizado com partículas inertes são a temperatura do ar, as vazões de pasta e de ar de jorro e ânulo. A metodologia de superfície de resposta poderia ser utilizada para a avaliação da influência simultânea de diferentes condições de processo sobre a qualidade do produto, pois se trata de uma ferramenta estatística amplamente utilizada para a otimização de processos (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

1.1 Objetivos Gerais

Diante do exposto, este estudo teve como objetivo geral analisar o efeito das variáveis independentes: temperatura e vazão do ar de secagem, vazão de pasta e razão entre a vazão de ar no jorro e ânulo no processo de secagem de

clara de ovo em secador de leite de jorro fluidizado bidimensional, usando esferas de vidro como inertes. Além disso, a clara de ovo em pó reidratada foi caracterizada quanto a suas propriedades físicas e funcionais, como solubilidade, cor, grau de desnaturação e propriedades reológicas a baixas e altas deformações. Um planejamento experimental fatorial foi usado para avaliar os efeitos significativos das condições de processo sobre a eficiência do processo de secagem, bem como nas características do pó obtido.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistiram em:

- a) Avaliar os efeitos das condições de secagem sobre as características do processo como:
 - a distribuição de temperaturas e umidade, a massa de matéria seca aderida às partículas inertes em vários pontos do leito durante a secagem e as condições psicrométricas do ar antes e depois da secagem;
 - o teor de umidade do produto ao final do processo de secagem;
 - a eficiência de recuperação da matéria seca pelo ciclone;
- b) Avaliar os efeitos das condições de secagem sobre as características do produto como:
 - a cor do produto em pó e reidratado;
 - o grau de desnaturação das proteínas;
 - a solubilidade protéica em água;
 - as propriedades reológicas a baixas e altas deformações do albúmen reidratado e submetido a tratamento térmico, de maneira que formasse um gel.

Adicionalmente como trabalho preliminar foi realizada uma avaliação do efeito da concentração de sacarose sobre as propriedades reológicas e térmicas de albúmen de ovo. Este trabalho permitiu um treinamento nas técnicas a serem utilizadas para avaliação do produto a ser seco, bem como um maior entendimento do comportamento estrutural das proteínas da clara do ovo, resultando em um artigo publicado no Journal of Food Science (Anexo B).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Ovo

O ovo é o produto da postura de galinhas e quando proveniente de outras aves, deve-se indicar a espécie procedente. É definido pelo conjunto formado por embrião, reservas alimentares e envoltórios protetores, sendo um alimento que contém proteínas de alto valor biológico, vitaminas e sais minerais (STADELMAN e COTERILL, 1986). Por esta riqueza em nutrientes, os ovos e seus produtos derivados são importantes para a saúde humana, porém estão sujeitos à deterioração química e microbiana, sendo que um dos meios para evitá-la e prolongar a sua vida de prateleira é a secagem. Devido a sua composição, os ovos precisam ser preparados cuidadosamente antes da secagem e o controle de cada etapa desta preparação é de grande importância para a qualidade final do produto.

Os ovos são utilizados em muitos produtos alimentícios, pois quando batidos sob intensa agitação formam uma película que ajuda na incorporação de ar em formulações alimentícias, fornecendo características desejáveis de textura e aparência. O ovo é o único alimento que apresenta características polifuncionais, tais como poder de coagulação, capacidade de formação de espuma, propriedades de gelificação e emulsificação (MINE, 1995). Do ponto de vista industrial, o ovo é bastante utilizado tanto na forma integral, como na forma de clara ou gema dependendo do tipo de aplicação e das características finais desejáveis.

O ovo é estruturalmente constituído por casca, membrana, albúmen (clara) e gema, sendo a sua composição média em peso de 57% de clara, 32% de gema e 11% de casca (INSTITUTO ADOLFO LUTZ - I.A.L., 1976). A casca tem 1,6% de água e, dos sólidos restantes, 95,1% são representados por material

inorgânico e apenas 3,3% por material orgânico, predominantemente protéico (ROMANOFF e ROMANOFF, 1963).

A gema é um sistema complexo cuja composição varia dependendo do tipo de alimentação da ave (STADELMAN e COTERILL, 1986). Apresenta em torno de 54% de matéria seca, dos quais 15% são proteínas e 36% lipídeos que são responsáveis pela maioria das calorias disponíveis no ovo (COBOS et al., 1995). É pobre em carboidratos, porém rica em gordura que é composta por colesterol, triglicerídios e fosfolipídeos.

O albúmen ou clara é um material viscoelástico composto por proteínas (~9,7-10,6%), carboidratos (0,5-0,6%), na forma livre ou combinada com as proteínas, e gorduras (0,01%). A ovalbumina, conalbumina, ovomucóide, ovomucina, ovidina, ovoglobulina, flavoproteína, lisozima e ovoinibidor são as proteínas encontradas no albúmen. As cinco primeiras apresentam-se sob a forma de glicoproteínas. A lisozima e a ovoinibidor possuem ação enzimática, sendo que a primeira tem ação lítica sobre as paredes das células bacterianas e a segunda tem ação inibidora sobre a tripsina e protease bacteriana e fúngica (MINE, 1995). O albúmen tem sido extensivamente usado como ingrediente em alimentos processados como produtos de confeitaria e panificação, merengues, biscoitos e derivados de carne, *marshmallows* e *nougats*, devido a suas propriedades funcionais únicas, como agente gelificante e formador de espuma (MINE, 1995; HART, 1989).

2.1.1 Produção e industrialização de ovos

A China é a maior produtora de ovos do mundo, com uma participação de 42% do total. O Brasil tem 2,1%. No período de 1995 a 2004 o crescimento da produção mundial de ovos foi de 35,1%, sendo que o Brasil ficou abaixo da média com 10,2%. Na avaliação do desempenho da produção dos dez principais países produtores, nos anos de 70, 90 e 2004, observa-se que os Estados Unidos em 1990 perdeu a liderança que tinha em 1970 (SILVA, 2006). O Brasil ocupava o quarto lugar em 1990, sendo que em 2004 foi ultrapassado por Rússia, México e

Índia colocando-se em sétimo lugar no *ranking* mundial com uma produção de $2,69.10^9$ dúzias (I.B.G.E., 2006). O consumo per capita/ano no Braisl é estimado em 123 unidades, valor muito inferior ao observado em Taiwan, Japão, e México, em que se ultrapassa 300 unidades per capita/ano, e abaixo também do verificado na China, França, Estados Unidos, Hong Kong, Alemanha e Espanha, onde é superior a 200 ovos per capita/ano (MARTINS, 2002). O consumo também está abaixo do recomendado pela FAO, que é de 246 unidades/habitante/ano (FEDERAÇÃO DA AGRICULTURA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAESP, 2002) e da média mundial, que é de 168 unidades/habitante/ano (SILVA, 2006).

A industrialização do ovo é ainda incipiente no País, pois apenas cerca de 5% da produção total passa por algum processo de transformação, sendo predominantemente no estado de São Paulo. O potencial dessa indústria pode ser avaliado pelo fato de que em outros países, como o Japão, a parcela industrializada chega a 50% do ovo consumido, e esta é utilizada basicamente na indústria alimentícia. Assim a indústria poderá vir a ter um importante papel como estabilizadora de preços do produto *in natura*, ao absorver os excessos ocasionais de oferta (MARTINS, 2002).

A exportação de ovos tanto em casca como industrializados apresentou um crescimento significativo no primeiro semestre de 2005 atingindo 8.767 toneladas, quando as exportações brasileiras representaram 1,19% e 2,52% do volume mundial de ovo líquido e em pó, respectivamente (SILVA, 2006).

Apesar da baixa porcentagem de ovos industrializados no Brasil, algumas indústrias têm ocupado este espaço de fornecedoras de derivados de ovos para a indústria alimentícia nas suas mais variadas formas, tanto para o mercado interno como externo. O processamento industrial do ovo é relativamente simples, porém um rigoroso controle de qualidade é necessário, devido à possibilidade da presença de bactérias do gênero *Salmonella*.

Um esquema básico para a obtenção do albúmen, gema e ovo integral em pó, em uma planta industrial pode ser observado na Figura 2.1.

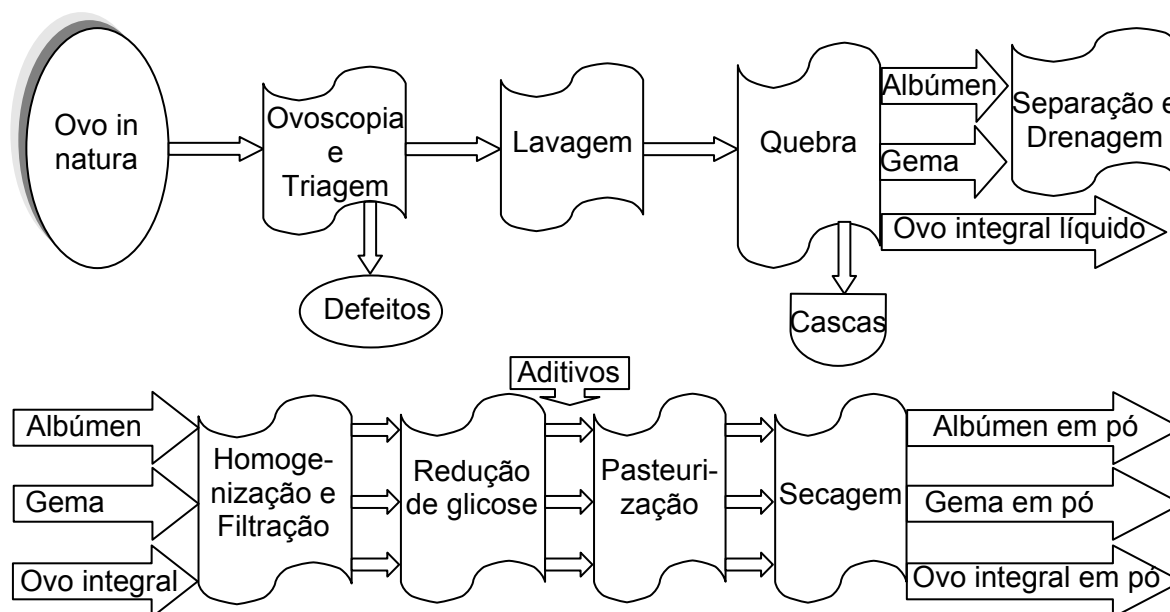


Figura 2.1 Fluxograma do processamento de albúmen, gema e ovo integral, em uma planta industrial.

2.1.2 Processamento do ovo e as alterações na qualidade do produto

Comercialmente, o ovo em pó é produzido após a redução da glicose para prevenir o escurecimento e a perda de solubilidade, devido à reação de Maillard durante a pasteurização e a secagem (HANDA e KURODA, 1999; HANDA et al., 2001).

Outra etapa importante durante o processamento do ovo é a pasteurização, realizada a temperaturas entre 60 e 68 °C durante 3,5 a 4,5 minutos. Esta interação tempo-temperatura é indicada para eliminar microorganismos patogênicos, porém este tratamento causa a desnaturação parcial das proteínas, bem como alterações de suas propriedades funcionais (LE DENMAT et al., 1999). O aumento da temperatura de secagem apresenta efeito adverso nas propriedades de gelificação do albúmen, pois a temperaturas superiores a 95 °C a clara não forma gel devido à desnaturação severa das proteínas (LEE e CHEN, 1999). Sendo assim, a temperatura deve ser cuidadosamente controlada no processamento do ovo, de maneira a não haver perdas da qualidade do produto.

2.2 Secagem

Os primeiros registros sobre secagem industrial de alimentos, que se tem conhecimento, apareceram no século XVIII, com vegetais. Desde então, o desenvolvimento da indústria de secagem tem recebido grande atenção no mundo, principalmente durante as guerras, quando diversos produtos, tanto de origem animal como vegetal, passaram a ser processados (VEGA-MERCADO et al., 2001).

A secagem é um processo em que a água é removida do produto, envolvendo um processo simultâneo de transferência de calor e massa. Os termos secagem e desidratação não são necessariamente sinônimos. Para o Departamento de Agricultura dos EUA, o termo desidratação é atribuído ao produto no qual o teor de umidade final não ultrapassa 2,5% (b.s.), enquanto que a secagem é designada quando o produto final apresenta mais que 2,5% (b.s.) de umidade (VEGA-MERCADO et al., 2001).

A finalidade da secagem de produtos agro-alimentares é evitar o crescimento ou reprodução de microorganismos, a deterioração e a ação de insetos, permitindo a preservação da qualidade do produto para o consumo (SANTOS et al., 1997). Com a diminuição da umidade, os processos metabólicos e a ação dos microorganismos patogênicos se tornam mais lentos, prolongando a vida de prateleira do produto.

2.3 Métodos de secagem

O processo de secagem tem evoluído, desde o uso da energia solar até as técnicas atuais, as quais incluem, entre outras, a secagem com fornalhas, bandejas, túnel de secagem, *spray*, secador rotativo, liofilização, desidratação osmótica, extrusão, leite fluidizado, e o uso de microondas e rádio-freqüência (VEGA-MERCADO et al., 2001). Os secadores podem ser divididos em quatro grupos (VEGA-MERCADO et al., 2001), sendo classificados como de primeira geração os secadores de cabine, leite, fornalhas, de bandejas, rotativo e de túnel.

Estes tipos de secadores envolvem a passagem de um fluxo de ar quente sobre o produto para remover a água superficial. Os secadores deste grupo são adequados principalmente para materiais sólidos como grãos, frutas e vegetais em fatias ou produtos em pedaços. Os secadores de segunda geração são destinados à desidratação de diversas misturas e purês. Dentre estes se destacam os secadores *spray* e de tambor, cujo objetivo é obter produtos em pó e *flakes*. Nos secadores de terceira geração enquadram-se a liofilização e a desidratação osmótica. Enquanto a liofilização foi desenvolvida para diminuir os danos na estrutura do produto e perda de componentes de aroma e *flavor* (DALGLEISH, 1990), a desidratação osmótica (RAOULT-WACK et al., 1989) direciona-se principalmente ao processamento de frutas e vegetais por imersão em solução concentrada, de maneira a preservar características como cor e textura. Os secadores de quarta geração envolvem alto vácuo, fluidização e o uso de microondas e rádio frequência (RF). Um outro tipo de secador que vem sendo utilizado para secar pastas e grãos e tem levado à obtenção de produtos de elevada qualidade, é o leito de jorro com ou sem fluidização adicional. Este tipo de secador poderia ser classificado como secador de segunda ou quarta geração. No entanto, vale ressaltar que cada uma destas tecnologias tem as suas aplicações específicas, baseadas nos atributos pretendidos no produto final, bem como de suas características físicas e químicas.

2.4 Secador de leito fluidizado

A secagem em leito fluidizado é amplamente utilizada para alimentos, pois oferece a vantagem de alto grau de mistura que pode resultar em menores tempos de secagem (TARUNA E JINDAL, 2002). Comparado com outros métodos de contato fluido-sólido, o leito fluidizado apresenta altas taxas de transferência de calor e massa, característica que é importante nos processos de secagem, uma vez que envolve menor tempo de residência do produto em condições de temperatura que possam alterar a sua qualidade.

A fluidização ocorre quando um fluxo de fluido ascendente, que passa através de um leito de partículas, adquire velocidade suficiente para suportar as mesmas, sem arrastá-las junto com o fluido. O leito assume então o aspecto de um líquido em ebulição e devido a isso surgiu o termo fluidizado. O fluido responsável pela fluidização pode ser um gás ou um líquido. Esta escolha irá conferir diferentes propriedades ao sistema fluidizado e depende do material a ser seco.

Em condições de mínima fluidização, o leito não se expande muito acima de seu volume, porém a agitação e o movimento dos sólidos são mais vigorosos que em leito fixo. Com o aumento da velocidade do fluido acima da de mínima fluidização há um aumento na instabilidade do leito, com formação de bolhas e canais para a passagem do gás excedente. Com o aumento ainda maior na velocidade pode-se atingir a velocidade de arraste das partículas, com a superfície do leito desaparecendo e os sólidos sendo elutriados. Neste caso, realiza-se o transporte pneumático ou hidráulico dos sólidos.

Na prática utilizam-se velocidades do fluido variando entre a mínima de fluidização e a velocidade terminal do leito para a operação no leito fluidizado. Entre estes dois valores de velocidade pode-se observar uma grande variedade de tipos de fluidização (MAIALLE, 1996).

A fluidização é um método eficiente de contato fluido-sólido, porém suas aplicações ficam limitadas a partículas relativamente pequenas e uniformes, com diâmetro entre 1,0 e 3,5 mm (SHILTON e NIRANJAN, 1993). Quando se trabalha com partículas maiores, a fluidização raramente é uma boa escolha. Neste caso, a técnica recomendada para promover um contato fluido-sólido eficiente é o leito de jorro.

2.5 Secadores de leito de jorro e jorro fluidizado

A técnica de secagem em leito de jorro foi desenvolvida inicialmente para a secagem de grãos (MATTHUR e GISHLER, 1955). Mais recentemente, estudos

têm sido feitos com o objetivo de secar pastas e líquidos utilizando inertes (MARTINEZ et al., 1992; CUNHA et al., 2000; SPITZNER NETO et al., 2001; SPITZNER NETO et al., 2002; TARUNA E JINDAL, 2002; FERREIRA et al., 2002; KUTSAKOVA, 2004; PASSOS et al., 2004), bem como para uso em processos químicos como recobrimento de sólidos (ROCHA et al., 1995) e a pirólise e queima do carvão (MATTHUR e EPSTEIN, 1974).

Modificações têm sido propostas ao leito de jorro clássico, com o propósito de melhorar a sua operacionalidade e trazer um melhor ajuste entre as características do leito e a necessidade do processo, promovendo um melhor contato entre o fluido e material sólido. A utilização de secadores bidimensionais facilita o aumento da escala de laboratório para uma planta industrial (MAIALLE, 1996), entretanto há a aparição de zonas mortas nas extremidades do leito. Uma alternativa para aumentar a eficiência deste secador é a aplicação de aeração adicional, agitação e/ou a inserção de uma base inclinada nestas extremidades.

O leito de jorro é formado pela penetração de um jato de fluido através de um leito de partículas sólidas, com tamanhos superiores às utilizadas no leito fluidizado. No leito de jorro convencional, estas partículas estão contidas em uma coluna cilíndrica de base tronco-cônica, em cuja extremidade inferior fica localizado o orifício de entrada do fluido no leito. Este fluido é usualmente um gás, sendo que na prática utiliza-se com mais frequência o ar.

O início da circulação dos sólidos, que caracteriza o leito de jorro, acontece quando a vazão de ar torna-se suficiente para arrastar pneumáticamente as partículas para cima do nível do leito através de uma região de menor porosidade. Nas condições de jorro, as partículas atingem o topo do leito com velocidade necessária para desenvolver uma fonte. Nesta região, as partículas são desaceleradas até atingir a velocidade terminal e, passado este ponto, as partículas mudam de direção, retornando à superfície do ânulo. A fonte é caracterizada pela aglomeração e colisão de sólidos e as trajetórias descendentes das partículas aproximam-se a uma curva parabólica. Na interface entre o jorro e a região anular, a maior parte dos sólidos desloca-se para baixo e só na região da

base invertem seu sentido de movimento retornando ao deslocamento ascendente. Para tamanhos e densidades típicas de partículas, as forças predominantes nesta região são a gravidade e o empuxo, enquanto que a força de arraste pode ser desprezada (GRACE e MATTHUR, 1978). A região do ânulo age de maneira similar a um leito empacotado naturalmente. As partículas sólidas percorrem lentamente em direção ao fundo do leito, em sentido contra-corrente com o gás, até atingir novamente a região do jorro. Este ciclo padrão de fluxo de sólidos contribui para melhorar o contato gás-sólido. O fluxo de sólidos nesta região é controlado mais pela magnitude da velocidade do gás de entrada, do que pelas propriedades da partícula tais como forma, rugosidade e tamanho (PATROSE e CARAM, 1984).

Algumas limitações na utilização da técnica do leito de jorro são: a perda de carga é elevada antes de se atingir o jorro estável, o fluxo de ar é governado mais pelas necessidades do jorro do que pela transferência de calor e de massa, a capacidade é limitada devido aos limites no tamanho e na altura máxima do leito, há dificuldades no aumento de escala, presença de zonas mortas e uma grande faixa de tempos de residência das partículas (MUJUMDAR, 1982).

O leito de jorro fluidizado foi descrito pela primeira vez em 1970 (CHATTERJ, 1970). Esta técnica envolve um fluxo substancial de fluido através de um orifício único central como um leito de jorro convencional e um fluxo de fluido através de um distribuidor na base como um leito fluidizado (Figura 2.2). O termo jorro fluidizado se refere a vários sistemas bifásicos (fluido-partícula), nos quais a vazão total do sistema é dividida entre a região do jorro e a região anular do leito.

A aeração adicional atenua alguma tendência de formação de zonas estagnadas ao longo da base da coluna e tem como resultado uma melhor mistura de sólidos, além de aprimorar o contato do fluido com o sólido na região anular (MADONNA et al., 1980). O processo de secagem de líquidos e pastas em secadores de leito de jorro fluidizado apresenta-se como uma alternativa ao secador *spray*, com a obtenção de produtos em pó de alta qualidade (CUNHA et al., 2000).

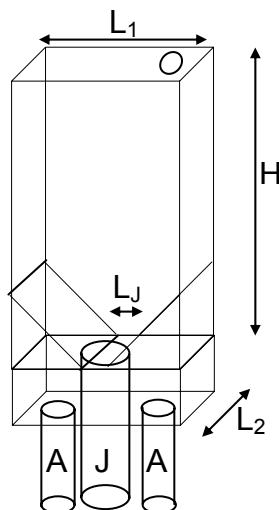


Figura 2.2 Desenho esquemático de um secador de leite de jorro fluidizado bidimensional, Onde: A= fluxo de ar na região anular; J= fluxo de ar de jorro, L_1 = Largura do leito; L_J = Largura do jorro; L_2 = Espessura do leito e H= altura do leito.

O uso desta técnica está limitado pela dificuldade em processar sólidos que tendem a aglomerar-se. Além disso, em leitos de jorros com partículas inertes usados para secar suspensões, há um aumento gradual da retenção do produto no leito, que por sua vez reduz o desempenho da secagem (REYES et al., 1998; ALSINA et al., 1996). Neste caso, o colapso do leito tem sido observado inclusive com pequenas vazões de suspensão, devido à aderência das partículas no leito. Assim, uma agitação mecânica ou aeração na região anular do leito deveria ser aplicada para evitar a formação de aglomerados e aumentar a capacidade de secagem.

Alguns estudos do efeito da agitação em leitos fluidizados e de jorro são encontrados na literatura. Um transportador de parafuso vertical foi incorporado em um leito de jorro, o que aumentou o grau de agitação das partículas e conseqüentemente, a velocidade de injeção do ar e a energia necessária para a secagem tiveram redução significativa (SZENTMARJAY, 1995). Partículas de sílica gel foram secas em um leito fluidizado com agitador de velocidade variável e foi observado que o aumento na velocidade de agitação resultou em uma

diminuição da velocidade mínima de fluidização em até 50% (KHALID e MUJUMDAR, 1982). A fluidodinâmica e transferência de massa foram estudadas em um secador de leito fluidizado equipado com um agitador rotacional, sendo observado que o uso deste agitador interno apresenta vantagens como o aumento da circulação das partículas, proporcionando maior transferência de massa e consequentemente menor tendência de colapso do sistema (QUIAN e GU, 1992).

A taxa de secagem de suspensões de levedura aumentou em um leito de jorro fluidizado, com inertes, usando um *draft tube*. Apesar de que o uso de um *draft tube* tenha evitado problemas de reumidificação das partículas e sua passagem secundária (*by-pass*), este diminuiu a taxa de fluxo de ar anular. Esta diminuição da vazão de ar anular contribuiu para a aglomeração de partículas, devido aos baixos coeficientes de transferência de calor nesta região. Portanto, o *draft tube* é somente recomendável em leitos de jorro nos quais há um fluxo de ar adicional fornecido na região do ânulo (HADZISMAJLOVIC et al., 1989).

Feijão preto em pó foi obtido em um leito de jorro bidimensional usando polipropileno como partículas inertes, obtendo-se em média 67% de taxa de recuperação do pó pelo ciclone. Um gradual aumento na eficiência foi observado em função do incremento da temperatura do ar de secagem, bem como uma significativa redução do teor de umidade do pó. Neste estudo a vazão de alimentação de pasta não exerceu efeito significativo sobre o teor de umidade final e a eficiência de recuperação do pó (FERREIRA et al., 2002).

As secagens de hidróxido de sódio, carbonato de cálcio e fungicida *Zineb* foram estudadas em um secador de leito fluidizado cônico, usando esferas de vidro como partículas inertes e foi verificado que o teor de umidade do pó decresceu em função do aumento da temperatura de saída do ar (GRBAVCIC et al., 2004). Segundo estes autores, a secagem de pastas neste tipo de secador é uma técnica simples e eficaz para materiais que não mostrem tendência a aderir às partículas inertes, pois este equipamento possui capacidade mais elevada por unidade de volume quando comparado a outros sistemas de secagem. A elevada

eficiência de secagem é resultado da grande área de contato e da mistura rápida das partículas, o que conduz a condições quase isotérmicas em todo o leito.

Kutsakova (2004) apresentou os princípios de projeto e as características básicas de um tipo de secador para líquidos e pastas em que há uma intensa interação entre o material de secagem e o ar de fluidização em sentido contracorrente. De acordo com este autor, a seleção do regime de operação do secador deve ser baseada em critérios de qualidade tais como solubilidade, atividade biológica, textura, aparência e tamanho de partícula, especialmente para materiais termo-sensíveis. Nesses casos, a desnaturação protéica poderia limitar a temperatura do ar na entrada do secador, como na secagem de ovo, sendo que temperaturas do produto acima de 67 °C resultariam em uma diminuição da solubilidade do produto, abaixo de 85%.

2.6 Secagem e qualidade do produto

Em geral, a secagem com uso de ar quente causa degradação da qualidade do produto, em termos de valor nutricional, cor e outras propriedades organolépticas. Além disso, produtos com alto teor de proteína podem passar por modificações de suas propriedades funcionais, em especial da capacidade de gelificação, durante este tipo de processamento (FRANKE e KIEBLING, 2002). Isso ocorre devido à desnaturação parcial ou total das proteínas, quando submetidas a altas temperaturas, expondo grupos reativos e levando a diferentes comportamentos de agregação e, conseqüentemente, funções estruturais (HANDA et al., 2001). Outro aspecto referente à qualidade e que deve ser considerado em produtos em pós seria o conhecimento do comportamento da solubilidade do produto em função do solvente em que será utilizado, pois assegura sua aceitabilidade perante o consumidor (HALL, 1996). Assim, o conhecimento de diferentes propriedades físicas em função das condições de secagem permite a seleção das variáveis de processo mais adequadas em função das características desejadas do produto final.

2.6.1 Solubilidade protéica em água

As propriedades funcionais dependem da estrutura física e química de seus componentes. A solubilidade é uma propriedade física e funcional muito importante, que influencia em diferentes graus outras propriedades como capacidade de gelificação, emulsificação ou formação de espuma (SGARBIERI, 1998). A diminuição da solubilidade das proteínas afeta de maneira desfavorável a sua funcionalidade.

As proteínas são importantes ingredientes funcionais em um grande número de produtos formulados, sendo muito importantes para o preparo de determinados tipos de alimentos e para a sua aceitação pelo consumidor. Esses produtos a base de proteínas são geralmente secos e devem, na maioria dos casos, exibir um alto grau de solubilidade. A solubilidade desses produtos protéicos depende do estado físico-químico das moléculas de proteína, as quais são favoravelmente ou adversamente afetadas pelo aquecimento empregado na secagem ou outros tratamentos durante a sua manufatura e armazenamento (MORR et al., 1985).

A solubilidade de uma proteína é influenciada pela maior ou menor afinidade das moléculas de proteína pelo solvente, que no caso de alimentos é a água, dependendo de vários fatores como: composição do aminoácido, estado nativo ou desnaturado, pH, temperatura, pressão, natureza e concentração de sais ou força iônica e concentração de proteína (HALL, 1996).

A solubilidade, sob diferentes condições de solvente, também dá uma boa indicação das aplicações potenciais das proteínas. Isso se deve ao fato de que o grau de insolubilidade é provavelmente a medida mais prática da “desnaturação-agregação” protéica. Além disso, as proteínas que estão parcialmente desnaturadas ou agregadas mostram, freqüentemente, um decréscimo da capacidade de gelificação, emulsificação ou formação de espuma (CHEFTEL et al., 1989).

O pH afeta a densidade e a distribuição de cargas na molécula da proteína de tal forma que no ponto isoelétrico (pI), esta macromolécula

apresentará um mínimo de solubilidade, pois os números de cargas positivas e negativas se igualam e as moléculas de proteína apresentam menor afinidade pelo solvente, atraem-se mutuamente formando uma massa insolúvel que se precipita (SGARBIERI, 1998). Diferentes condições de secagem levam a produtos protéicos com diferentes graus de desnaturação e, conseqüentemente, de solubilidade (HUDSON et al., 2000).

2.6.2 Propriedades térmicas: desnaturação protéica

A calorimetria é uma das mais poderosas ferramentas para estudar propriedades termodinâmicas e transições de fase de produtos alimentícios, como a entalpia de congelamento e a desnaturação térmica de proteínas. Uma das técnicas mais populares é a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a qual fornece informações qualitativas e quantitativas do fluxo de calor em função do tempo e temperatura, ou ainda, mudanças na capacidade calorífica. Algumas das vantagens que contribuem para a ampla utilização do DSC são: fácil preparação da amostra, aplicabilidade em sólidos e líquidos, rápido tempo de análise e ampla faixa de temperatura (WUNDERLICH, 2000).

Na análise térmica por DSC, efetua-se uma varredura de temperatura nas cápsulas de referência e com amostra e, simultaneamente, o calor adicionado à amostra em relação à referência é medido. Qualquer mudança, introduzida termicamente, que ocorra na amostra é registrada na forma de pico no termograma quando se trata de uma transição de primeira ordem, podendo ser este um processo endotérmico ou exotérmico (TAKEUCHI, 2003).

Esta técnica permite reproduzir e caracterizar perturbações na conformação nativa de sistemas protéicos a partir de variações em parâmetros termodinâmicos, sendo bastante aplicada em estudos sobre a desnaturação térmica de proteínas (RELKIN et al., 1998). A desnaturação térmica é um fenômeno altamente cooperativo que é acompanhado pela absorção de calor e pode ser visto como um pico endotérmico nos termogramas de DSC (WRIGHT, 1984). A temperatura de desnaturação e a mudança de entalpia podem ser

determinadas a partir do termograma, dando importantes informações sobre as características térmicas da proteína (HALL, 1996). Segundo Mine (1995) termogramas de clara de ovo mostram três picos principais, que a pH 7,0 correspondem à desnaturação da conalbumina (61 °C), lisozima (75 °C) e da ovalbumina (84 °C). As temperaturas de desnaturação de outras proteínas da clara de ovo, como a ovidina, são de difícil avaliação uma vez que coincidem com o pico de transição da ovalbumina, ou seja, a curva de desnaturação térmica não corresponde a uma única proteína. Arntfield et al., (1989) avaliaram a desnaturação térmica da ovalbumina em função do pH, mostrando que esta desnatura a pH 8,0 a uma temperatura de 85,2 °C e sua entalpia de desnaturação é de 14,7 J/g de proteína. Lechevalier et al. (2005) estudaram as etapas críticas que afetam a formação de espuma e gelificação da clara de ovo e correlacionaram as alterações das propriedades da clara do ovo com a conformação da proteína, verificando que entre 46 e 78% das mudanças nas propriedades funcionais podem ser explicadas pela variação da temperatura e entalpia de desnaturação da proteína.

2.6.3 Cor

A medida de cor é um parâmetro objetivo usado, entre outras aplicações, como um índice de qualidade para os alimentos crus ou processados, bem como para a avaliação de mudanças na qualidade em consequência de processamento, armazenamento ou outros fatores (GIESE, 2000).

Diversos métodos foram desenvolvidos para a análise da cor, mas o sistema CIELAB 1976 (COMISSÃO INTERNACIONAL DE ILUMINANTES) (Figura 2.3) é o que apresenta hoje em dia maior aceitação, pois é o mais indicativo da percepção sensorial (ALONSO-SALCES et al., 2005).

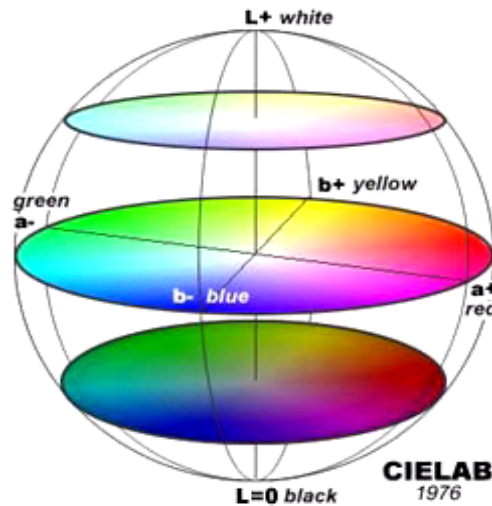


Figura 2.3 Esquema para medição de cores CIELAB 1976, L^* (claro-escuro), a^* (verde-vermelha) e b^* (azul-amarelo). Fonte: Handprint (2005).

Este sistema mede o grau de luminosidade (L^*), que é a relação entre a luz refletida e absorvida, cromaticidade vermelha/verde ($\pm a^*$) e cromaticidade amarela/azul ($\pm b^*$). A cor, representada no sistema de coordenadas retangulares (L^* , a^* , b^*), mostra variáveis dependentes e de difícil interpretação, quando avaliadas separadamente. A maneira mais apropriada para a interpretação dos resultados é por meio de transformação em coordenadas polares de acordo com as equações 1 e 2. O ângulo de coloração ou tom (H^*) é o aspecto da cor mais familiar que pode ser descrito, pois identifica cores como vermelho, verde, azul ou amarelo. Inicia no eixo $+a^*$ e é expresso em graus: 0° para vermelho ($+a^*$), 90° para amarelo ($+b^*$), 180° para verde ($-a^*$) e 270° para azul ($-b^*$). O índice de croma (C^*) indica a intensidade ou pureza do tom, independente de quão clara ou escura é a cor. Quanto maior é o seu valor, a cor é mais intensa ou altamente cromática parecendo luminosa ou concentrada, enquanto que valores baixos (acromático) indicam cor acinzentada, fraca ou diluída (HILL et al., 1997; GONNET, 1998).

$$H^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (1)$$

$$C^* = \sqrt{[(a^*)^2 + (b^*)^2]} \quad (2)$$

Resultados de estudos mostraram que os valores de cor CIELAB podem ser aplicados para caracterizar reações de escurecimento em tratamentos térmicos do leite de soja e utilizados como indicador da severidade destes tratamentos (KWOK et al., 1999).

2.6.4 Propriedades reológicas a baixas e altas deformações

A reologia é o estudo da resposta a uma tensão ou deformação aplicada em materiais. O campo da reologia estende-se desde a mecânica de fluidos Newtonianos até a elasticidade de Hooke, e esta região compreende a deformação e o escoamento de todos os materiais pastosos e em suspensão (BIRD et al., 1960). Os alimentos são materiais complexos e podem ser considerados corpos viscoelásticos, ou seja, comportam-se como líquido ou sólido, dependendo da tensão aplicada e da escala de tempo do processo de deformação.

Os parâmetros reológicos de materiais viscoelásticos podem ser determinados a partir de ensaios que envolvam a aplicação de forças tangenciais (cisalhamento) ou normais (extensional ou sem atrito). A aplicação do escoamento extensional pode ser feita através de ensaios em compressão ou em tração.

A análise de um material viscoelástico é bastante simples quando o mesmo apresenta comportamento linear. Nessas condições, a razão entre a tensão e a deformação, em qualquer instante ou frequência, é independente da magnitude de deformação ou tensão aplicada, sendo apenas função do tempo (FERRY, 1980). No intervalo linear trabalha-se com deformações muito pequenas e a estrutura molecular praticamente não é afetada e, neste caso, pode-se dizer

que os efeitos elásticos seguem a lei de Hooke e os efeitos viscosos obedecem a Lei de Newton (BARNES et al., 1989).

A realização de ensaios oscilatórios é particularmente útil para caracterizar a conformação macromolecular e interações intermoleculares em solução. Em um experimento dinâmico ou periódico, uma tensão ou deformação oscilatória senoidal a uma frequência ω é aplicada no material e a diferença de fase entre tensão e deformação oscilatórias, bem como a taxa de amplitude são medidas. Nesses ensaios, a deformação (γ) varia com o tempo de acordo com a relação:

$$\gamma = \gamma^\circ \text{ sen } \omega t \quad (3)$$

em que γ° é a amplitude máxima de deformação. A tensão correspondente (σ) pode ser representada como a soma dos componentes que estão: 1) em fase com a deformação, e 2) 90° fora de fase com a deformação:

$$\sigma = \gamma^\circ (G'(\omega) \text{ sen } \omega t + G''(\omega) \cos \omega t) \quad (4)$$

em que $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ são os módulos de armazenamento e de dissipação de energia, respectivamente. No caso de um sólido perfeitamente elástico, toda a energia é estocada, isto é, G'' é zero e a tensão e deformação estão em fase. Já para um líquido perfeitamente viscoso toda energia é dissipada em forma de calor, ou seja, G' é igual a zero e a tensão e deformação estão 90° fora de fase. Considerando o ângulo de fase (δ) entre a deformação e a tensão, a tensão correspondente à Equação 4 pode ser expressa como:

$$\sigma = \sigma^\circ \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (5)$$

em que σ° é a amplitude máxima de tensão. As equações 4 e 5 podem ser combinadas para obter os seguintes parâmetros viscoelásticos:

$$G'(\omega) = (\sigma^\circ / \gamma^\circ) \cos \delta \quad (6)$$

$$G''(\omega) = (\sigma^\circ / \gamma^\circ) \sin \delta \quad (7)$$

$$G''(\omega) / G'(\omega) = \tan \delta \quad (8)$$

Os dados experimentais de G' e G'' podem ser analisados em função da frequência (ω) produzindo o “espectro mecânico”, considerando que baixas frequências correspondem a grandes intervalos de tempo e vice-versa (GIBOREAU et al., 1994). Espectros mecânicos são úteis para classificar um sistema em gel forte ou fraco, ou ainda como solução concentrada (ROSS-MURPHY, 1998). A Figura 2.4 mostra um espectro mecânico completo para polímeros de alto peso molecular. Em reômetros convencionais, soluções concentradas apresentam espectros similares ao da região I, enquanto que géis mostram comportamento igual ao da região II.

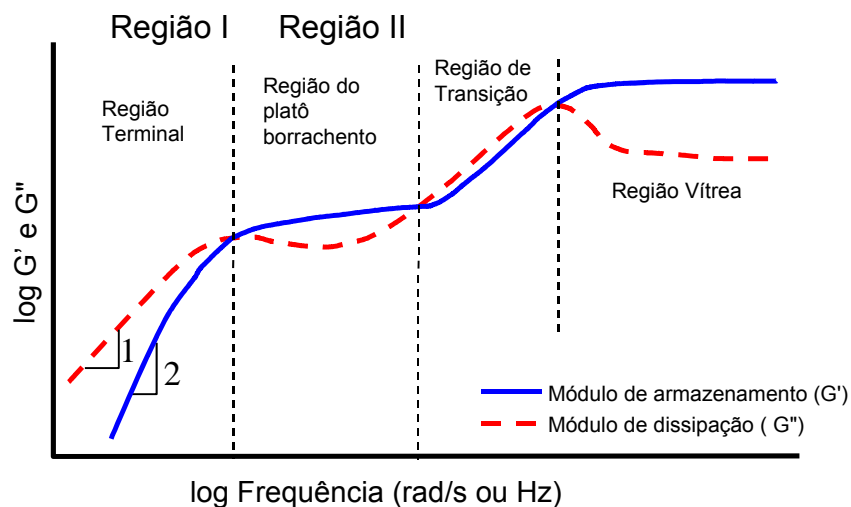


Figura 2.4 Espectro mecânico típico de sistemas poliméricos.

A influência da frequência oscilatória sobre os módulos G' e G'' é mais pronunciada com o aumento da concentração de biopolímeros, densidade de entrelaçamentos, ou desenvolvimento estrutural em solução. Em baixas

freqüências, ambos os módulos crescem com o aumento da freqüência. Nesse caso, $G'(\omega)$ é sempre menor que $G''(\omega)$, ou seja, a resposta viscosa predomina, indicando que as cadeias moleculares podem desentrelaçar-se e rearranjar-se durante o longo período de oscilação. O comportamento do escoamento é controlado pelo movimento translacional das macromoléculas. Em freqüências intermediárias, G' torna-se maior que G'' , tomando valores aproximadamente constantes, o que demonstra que os curtos períodos de oscilação não permitem o desentrelaçamento das moléculas. Nesse caso, os entrelaçamentos desempenham o papel de zonas de junção intermoleculares temporárias. Uma nova inversão nas magnitudes é observada na região de transição e finalmente, quando o estado vítreo é atingido, G'' diminui e G' torna-se predominante. Essas regiões características podem ser associadas qualitativamente com diferentes tipos de respostas moleculares e aparecem com diferentes graus de definição e proeminência, pois dependem do peso molecular, do estado físico, da concentração dos polímeros presentes e da temperatura de análise (FERRY, 1980; GRAESSLEY, 1984). Ensaio reológicos oscilatórios também são úteis para a avaliação da capacidade de gelificação de macromoléculas, porém neste caso as propriedades reológicas são monitoradas em função do tempo ou temperatura.

2.6.4.1 Propriedades reológicas do ovo

A cinética do processo de gelificação pode ser monitorada através de varreduras de tempo ou temperatura e o ponto de gel pode ser estimado entre outras formas, como o ponto em que G' se iguala a G'' (KAVANAGH e ROSS-MURPHY, 1998), ou o ponto em que G' deixa a linha base (SAVOIE e ARNTFIELD, 1996). A fim de melhor visualizar este evento, o desenvolvimento da estrutura pode ser monitorado pela variação no módulo complexo (G^*), que expressa a magnitude da resposta global do fluido (Equação 9), em função da temperatura (dG^*/dT), pois neste caso a alteração na inclinação é mais pronunciada.

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (9)$$

Géis térmicos de clara de ovo são formados em 3 etapas. Na primeira ocorre uma mudança nas proteínas causada pelo calor, aumentando as interações intermoleculares devido ao desdobramento parcial destas macromoléculas expondo os aminoácidos não-polares, normalmente escondidos no interior hidrofóbico das moléculas (DAS e KINSELLA, 1990; KULMYRZAEV et al., 2000). Esta exposição promove um aumento das interações hidrofóbicas entre as proteínas e esta etapa pode ser considerada como a fase inicial da reação global. A segunda etapa é a agregação das moléculas das proteínas devido ao intercâmbio sulfidril-dissulfeto e pela oxidação do grupo sulfidril dentro dos agregados pré-formados e talvez entre os agregados, para formar a rede do gel. Isto ocorre quando as forças atrativas entre as moléculas são suficientemente fortes para superar as forças repulsivas. A terceira etapa é a ocorrência de múltiplas pontes de hidrogênio que ocorrem durante o resfriamento (BEVERIDGE et al., 1984). A gelificação induzida termicamente requer uma concentração mínima de moléculas para formar a rede do gel, um tempo mínimo para que a reação ocorra e uma temperatura mínima para causar as mudanças estruturais (CLARK e ROSS-MURPHY, 1985).

Em estudo sobre o efeito do pH na faixa de 5,0 a 9,0 e da concentração de sais ($MgCl_2$ [0-4,5 nM]; $CaCl_2$ [0-4,5 nM]; $FeCl_3$ [0-0,7 nM]; $NaCl$ [0-80 nM]; NaH_2PO_4 [0-5 nM] e $Na_3C_6H_5O_7$ [0-1,2nM]) sobre a temperatura de gelificação e propriedades reológicas de albúmen de ovo reidratado foi possível concluir que a temperatura de gelificação aumentou a altos valores de pH (CROGUENNEC et al., 2002). O pH também foi o parâmetro que mais influenciou as propriedades viscoelásticas, sendo que os géis formados com pH 5,0 foram os mais frágeis. O módulo de armazenamento foi fortemente dependente da interação entre pH e NaCl, sendo que a adição deste sal aumentou G' em pH 5,0 e decresceu quando o pH de formação do gel era 9,0.

Estudos sobre a influência do pH e da força iônica mostraram que eram formados géis transparentes de ovalbumina a um pH abaixo de 3,5 e

concentração de NaCl acima de 30 nM (WEIJERS et al., 2002). Géis turvos foram formados a um pH acima de 3,5 e concentração de sal de até 60 nM. O módulo de elasticidade, G' , foi determinado em função da deformação para os géis transparentes, opacos e turvos, em diferentes concentrações de proteínas. Em geral, os valores de G' foram proporcionais à concentração de proteína (c) obedecendo à lei da potência ($G' \sim c^n$), sendo o expoente n função da estrutura do gel. Os valores do expoente n aumentaram com o aumento do pH e da força iônica.

Operações tecnológicas na industrialização da clara de ovo resultam em modificações nas suas propriedades funcionais. Lechevalier et al. (2005) estudou as etapas críticas que afetam a formação de espuma e gelificação da clara de ovo, constatando que a pasteurização responde por 70% da perda das propriedades e os outros 30% correspondem às etapas de separação mecânica da gema, armazenamento e etapas de homogeneização e bombeamento. Os efeitos destas etapas foram agrupados de acordo com o tipo de tratamento, quando foi constatado que o teor de matéria seca, pH e a intensidade de cada tratamento contribuíram com aproximadamente 30% da variação nas propriedades funcionais.

Para caracterizar um alimento quanto à sua viscoelasticidade, um teste comumente realizado é o ensaio de compressão uniaxial a baixas deformações. Quando uma deformação instantânea é aplicada a um material viscoelástico, a tensão necessária para manter a deformação não é constante e decresce com o tempo (STEFFE, 1996).

Um dos modelos mais usados para descrever o comportamento de materiais viscoelásticos é o modelo generalizado de Maxwell (Equação 10). Este modelo mecânico consiste em um número infinito de elementos de Maxwell (combinação em série de um elemento elástico mola e um elemento viscoso-amortecedor) e um elemento elástico-mola em paralelo, conforme esquematizado na Figura 2.5 (PELEG e NORMAND, 1983).

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E(t) = (E_e) + \sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) \quad (10)$$

Onde:

$\sigma(t)$ = tensão em função do tempo (kPa);

ε_0 = deformação constante dentro da região de viscoelasticidade linear;

E_e = módulo elástico de equilíbrio (kPa);

n = número de elementos do modelo de Maxwell;

λ_i = tempos de relaxação (s);

E_i = módulos elásticos (kPa).

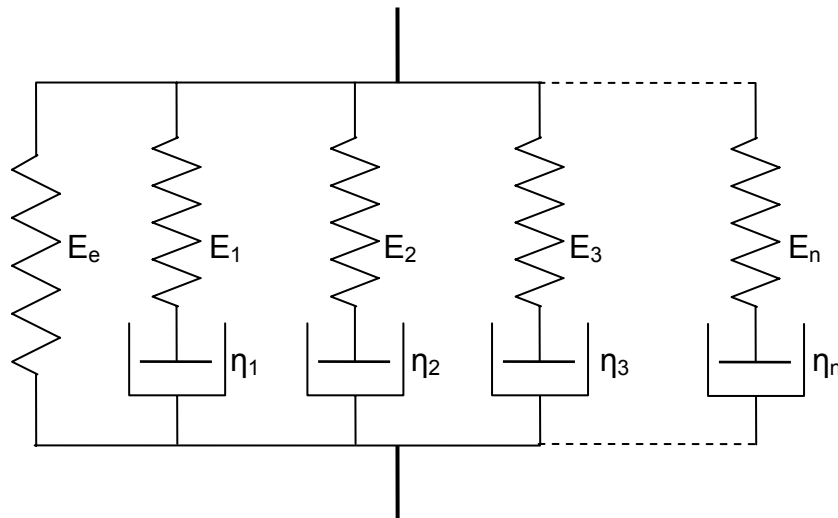


Figura 2.5 Elementos do modelo generalizado de Maxwell para relaxação das tensões, onde E_e , E_1 , E_2, \dots, E_n , são molas e η_1 , η_2, \dots, η_n , são amortecedores.

Segundo Costel et al. (1996) este modelo com vários elementos representa o fenômeno de relaxação de muitos materiais viscoelásticos e biológicos que relaxam a uma velocidade constante.

Ensaio que envolvem grandes deformações seja sob compressão, tração ou cisalhamento chegam no ponto de ruptura ou passam dele. Estudos

reológicos a altas deformações ou ensaios destrutivos proporcionam informação sobre a consistência do alimento durante o consumo e sua resistência a processos tais como agitação e bombeamento. Devido a problemas operacionais, as medidas reológicas em géis realizadas em tração e em cisalhamento são mais difíceis de efetuar que em compressão. Em tração, o problema é a ruptura preferencial da amostra no local onde ela está presa, e em cisalhamento é a falta de adesão da amostra com a geometria, sendo necessário o uso de geometrias rugosas. Ensaio de compressão uniaxial podem ser realizados com lubrificação ou sem, mas muitos autores têm dado preferência à lubrificação, devido à maior facilidade de operação e tratamento de resultados (COSTEL et al., 1996; STEFFE, 1996).

Na ruptura, os parâmetros de maior interesse são a tensão na ruptura, a deformação na ruptura e a razão entre esses dois últimos, que é denominada módulo de ruptura. A energia necessária para a ruptura de um material é uma medida de sua dureza e pode ser calculada como a área sob a curva tensão-deformação. Ensaio oscilatórios de varredura de tensão também podem ser usados para a determinação da tensão e deformação no ponto de ruptura, mostrando a susceptibilidade do material à fratura e escoamento (LUCEY e SINGH, 1997).

Estudos sobre as propriedades da textura de géis de ovo líquido em diferentes pHs apontaram que a firmeza, deformação e tensão na ruptura mostram incremento em função do aumento do pH, quando também se observam estruturas mais densas (CHANG e CHEN, 2000). No caso do processamento do ovo, o bombeamento, a homogeneização e a atomização submetem o líquido a forças de cisalhamento que rompem a estrutura das proteínas, afetando, por exemplo, a capacidade de formação de espuma da clara. Já a gema é mais resistente aos danos causados pelos processos físicos do que a clara (STADELMAN e COTERILL, 1986).

Uma alteração observada, pelo efeito da secagem, é o aumento relativo da viscosidade aparente da gema e ovo integral desidratados, quando

reconstituídos (STADELMAN e COTERILL, 1986). Isto pode ser devido à composição da gema e do ovo integral que apresentam elevado teor de lipídeos emulsionados associados às proteínas, cerca de 60 e 45% dos sólidos respectivamente, sendo a água essencial para esta associação. Quando a água é removida, o balanço é alterado, pois é muito difícil remover a água das lipoproteínas sem causar alterações em suas propriedades químicas. Uma vez reconstituídos, os derivados dos ovos não retornam ao seu estado original, principalmente a gema que contém alto teor de lipídeos. Outras alterações nas propriedades do ovo devido à secagem são o aumento do poder emulsificante e a redução da solubilidade da proteína.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 *Matéria prima*

Foram utilizados ovos *in natura* coletados de aves da raça White Leghorn com um dia de postura, provenientes de uma granja produtora de ovos, localizada em Sumaré, estado de São Paulo.

Para a secagem, os ovos foram quebrados manualmente e a clara separada da gema em um separador de gemas. Posteriormente as claras passaram por uma peneira e foram homogeneizadas com o auxílio de um agitador magnético. O pH das claras foi ajustado para 7,0 com a adição de HCl ou NaOH 2N, sendo estas mantidas por no máximo 30 minutos à temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) até a realização do processo de secagem.

3.2 *Processo de secagem*

Os ensaios de secagem foram conduzidos em um equipamento para a secagem de líquidos e pastas, tipo leito de jorro fluidizado bidimensional, construído no Laboratório de Engenharia de Processos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Figura 3.1) (MAIALLE, 1996).

Este equipamento é constituído de ventilador com 12,5 HP, aquecedor de ar, linha de transporte do ar até o leito de acrílico bidimensional, que é acrescido de inertes. O aquecedor de ar consiste de cinco resistências aletadas, cada uma delas com potência integrada de 1 kW (E). Quatro resistências funcionam independentemente com a sua potência integral (D). A quinta resistência está ligada a um controlador de corrente elétrica Dynasense Modelo 2156 – 40 (Cole Parmer Instruments Company, EUA). Este controlador de corrente permite o ajuste da potência dissipada pela resistência e,

conseqüentemente, o ajuste fino da temperatura do ar de secagem. As linhas de transporte do ar do jorro e da aeração do ânulo contêm um retificador de fluxo instalado imediatamente abaixo da base distribuidora (M) e uma válvula globo para o controle da vazão total do sistema (B). As vazões das linhas que conduzem o ar para o jorro e para o ânulo também são controladas por duas válvulas globo, de maneira independente. As medidas de vazão de ar são obtidas através de placas de orifício (C), que estão conectadas a manômetros em “U”, devidamente calibrados (MAIALLE, 1996).

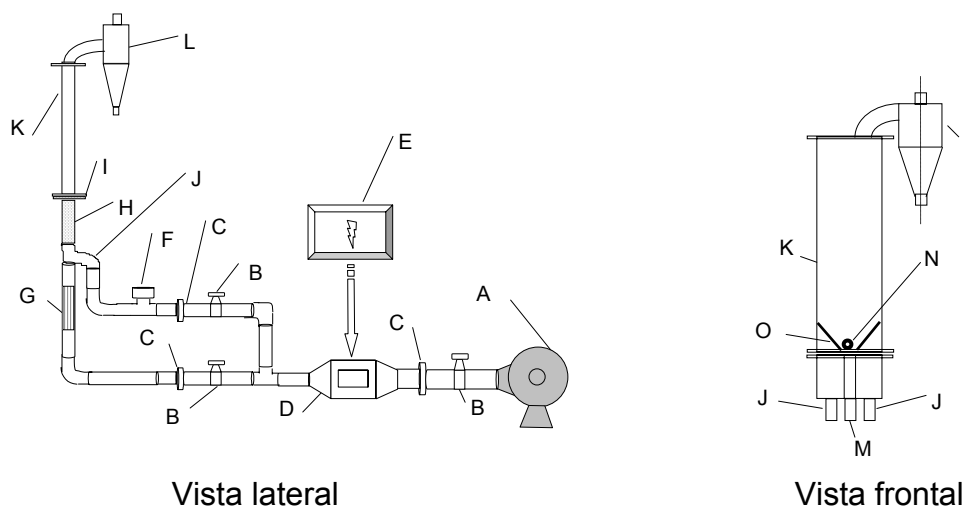


Figura 3.1 Vista esquemática lateral e frontal. (A) Ventilador centrífugo; (B) Válvula globo; (C) Medidor de fluxo; (D) Resistências elétricas; (E) Regulador de voltagem; (F) Derivação do ar; (G) Uniformizador da linha de fluxo de ar; (H) Distribuidor de ar para o jorro e ânulo; (I) Flanges; (J) Alimentação de ar para o ânulo; (K) Leito; (L) Ciclone; (M) Alimentação de ar para o jorro; (N) Ponto de alimentação das amostras de clara de ovo *in natura* (O) Inclinação de 45° da base na região do ânulo.

As dimensões da base distribuidora do ar possuem 50 mm de largura e 300 mm de comprimento. As regiões do ânulo são compostas por placas perfuradas com furos de 2 mm de diâmetro somando 2% do total da área da placa, disposta em um ângulo de inclinação de 45°. A entrada do ar do jorro é quadrangular, centralizada na base, e possui 50 mm de aresta. Uma tela fina com furos de 2 mm de abertura foi instalada na base do sistema, a fim de impedir que os inertes penetrassem pela tubulação do jorro.

O leito foi construído em acrílico de 10 mm de espessura, sendo utilizados 2 kg de esferas de vidro como inertes para seu preenchimento. O diâmetro médio das partículas foi determinado por amostragem aleatória e medida direta do valor, resultando em um valor de $3,76 \pm 0,26$ mm e a densidade dos inertes foi determinada por picnometria, fornecendo um valor de $2516,1 \pm 26,3$ kg/m³. Na Figura 3.2 são apresentados os histogramas de distribuição dos diâmetros e das densidades das esferas de vidro utilizadas como inertes.

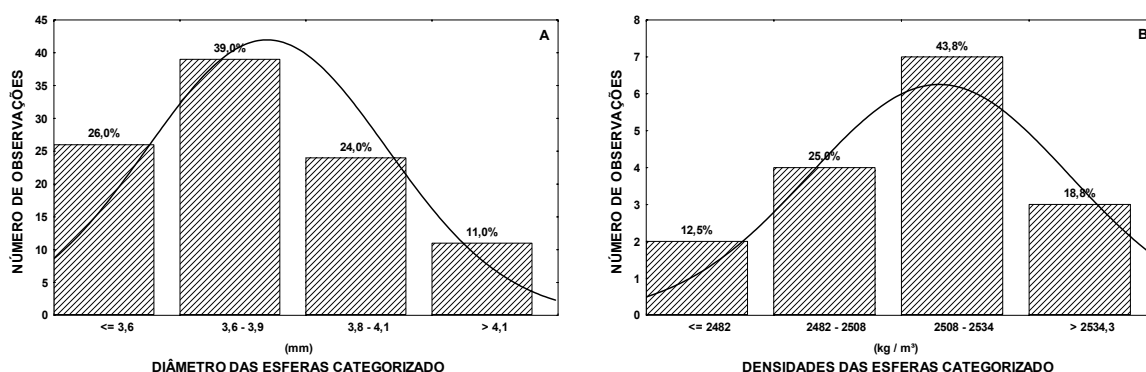


Figura 3.2 Histogramas de distribuição dos (A) diâmetros e (B) das densidades das esferas de vidro utilizadas como inertes.

O sistema de fechamento da parte superior do leito consiste de uma tampa de acrílico com dois furos centralizados. Estes furos são para a introdução dos inertes no interior do leito e para a acoplagem do sistema de coleta das amostras secas. Este sistema composto por um ciclone foi dimensionado de acordo com critério de Koch e Licht (1977) usando vazão de ar de 140 m³/h, velocidade de entrada do ar de 13,75 m/s, densidade do ar de 0,85 kg/m³, temperatura média de 70 °C e diâmetro das partículas secas de 80 ± 3 µm. O ciclone foi construído em PVC e suas dimensões adaptadas à diâmetros comerciais são apresentadas na Figura 3.3 e na Figura 3.4 é mostrada a eficiência esperada em função do diâmetro de partícula, sendo 99,9% a eficiência global do sistema.

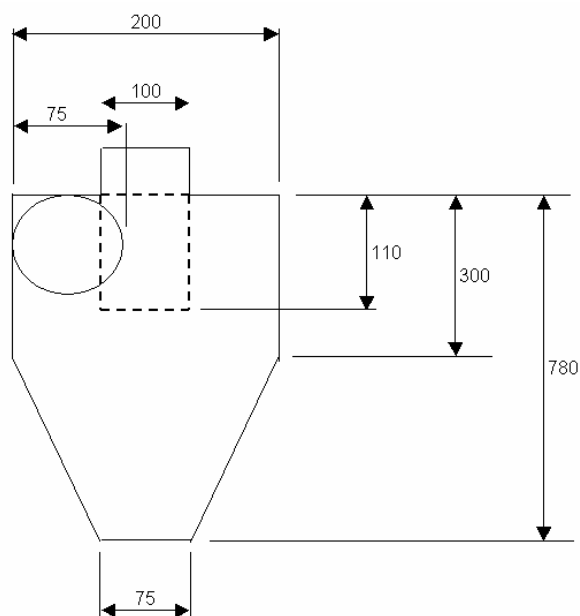


Figura 3.3 Ciclone utilizado para a coleta do material seco e suas dimensões (mm)

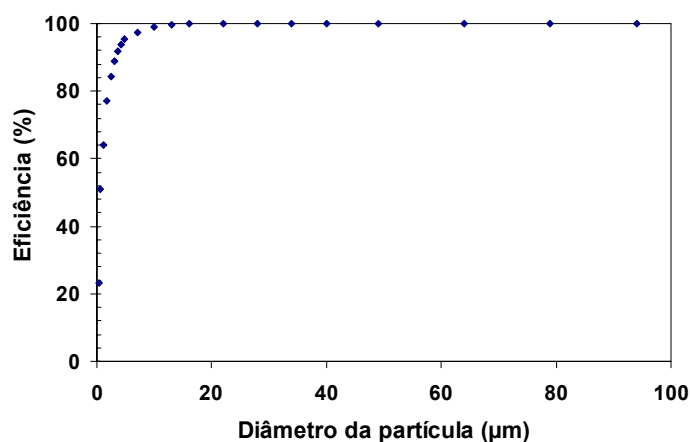


Figura 3.4 Eficiência média esperada para o ciclone dimensionado em função do diâmetro das partículas (KOCH e LICHT, 1977).

Nos experimentos realizados, a alimentação contínua e uniforme de pasta na base do jorro (ponto N, Figura 3.1) foi feita por meio da regulação da vazão usando uma bomba peristáltica, Masterflex pump controler, modelo de cabeçote 7014-52 (Cole Parmer Instrument Company, EUA).

3.3 Planejamento Experimental das condições de secagem

Um planejamento fatorial completo tipo 2^4 , com pontos axiais ($\alpha=(2^n)^{1/4}$), foi a ferramenta usada para o estudo da influência dos fatores temperatura (T), vazão total do ar de secagem (Q_{ar}), razão vazão de jorro/vazão de ânulo (J/A) e vazão de alimentação de pasta (Q_{pa}), sobre a eficiência de recuperação do material e características deste: teor de umidade, cor, solubilidade, grau de desnaturação e propriedades reológicas (a baixas e altas deformações). Também foram analisados o teor de umidade, temperatura e quantidade de matéria seca aderida às partículas inertes de amostras retiradas em 3 pontos distintos no interior do secador (Figura 3.5), 60 minutos após o início da secagem. A Tabela 3.1 mostra a matriz de planejamento com os níveis adotados e a

Tabela 3.2 mostra a matriz do planejamento completo 2^4 com os valores das variáveis independentes dos 27 ensaios realizados em ordem aleatória.

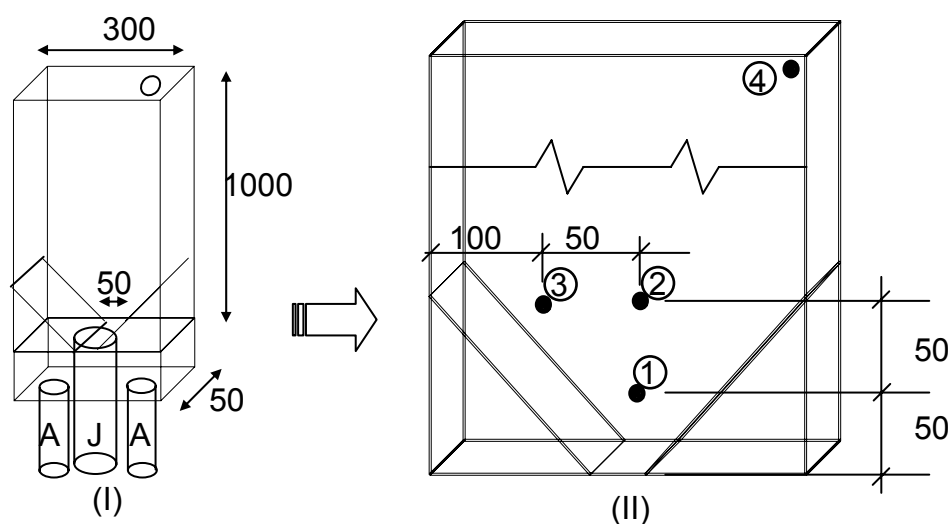


Figura 3.5 (I) Desenho esquemático do secador de leito de jorro fluidizado bidimensional e (II) Indicação do posicionamento e distâncias (mm) dos pontos para coleta de temperaturas e de amostras durante a secagem.

Tabela 3.1 Matriz do planejamento definindo os níveis estabelecidos das quatro variáveis de processo

Código	Fatores	-2	-1	0	+1	+2
X ₁	Temperatura do ar de secagem (°C)	55	65	75	85	95
X ₂	Vazão total de ar no sistema (m³/h)	97,1	107,4	117,7	128,0	138,3
X ₃	Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
X ₄	Vazão de pasta (g/min)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Tabela 3.2 Matriz do planejamento completo 2⁴ e suas variáveis independentes: temperatura e vazão total do ar de secagem, razão vazão de jorro/vazão de ânulo (com respectivas vazões e velocidades) e vazão de pasta

Ensaio*	Tempe- ratura (°C)	Vazão total de ar (m³/h)	Fluxos e velocidades de ar no jorro e ânulo					Vazão de pasta (g/min)
			Razão J/A	jorro		Ânulo		
				Vazão (m³/h)	Velocidade (m/s)	Vazão (m³/h)	Velocidade (m/s)	
01	65	107,4	0,8	47,67	5,3	59,73	1,33	4,0
02	85	107,4	0,8	47,67	5,3	59,73	1,33	4,0
03	65	128,0	0,8	56,95	6,3	71,05	1,58	4,0
04	85	128,0	0,8	56,95	6,3	71,05	1,08	4,0
05	65	107,4	1,2	58,59	6,5	48,81	1,08	4,0
06	85	107,4	1,2	58,59	6,5	48,81	1,08	4,0
07	65	128,0	1,2	69,83	7,8	58,17	1,29	4,0
08	85	128,0	1,2	69,83	7,8	58,17	1,29	4,0
09	65	107,4	0,8	47,67	5,3	59,73	1,33	8,0
10	85	107,4	0,8	47,67	5,3	59,73	1,33	8,0
11	65	128,0	0,8	56,95	6,3	71,05	1,58	8,0
12	85	128,0	0,8	56,95	6,3	71,05	1,58	8,0
13	65	107,4	1,2	58,59	6,5	48,81	1,08	8,0
14	85	107,4	1,2	58,59	6,5	48,81	1,08	8,0
15	65	128,0	1,2	69,83	7,8	58,17	1,29	8,0
16	85	128,0	1,2	69,83	7,8	58,17	1,29	8,0
17 ^(C)	75	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	6,0
18 ^(C)	75	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	6,0
19 ^(C)	75	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	6,0
20	55 ^(-α)	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	6,0
21	95 ^(+α)	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	6,0
22	75	97,1 ^(-α)	1,0	48,55	5,4	48,55	1,08	6,0
23	75	138,3 ^(+α)	1,0	69,25	7,7	69,25	1,54	6,0
24	75	117,7	0,6 ^(-α)	44,14	4,9	73,56	1,63	6,0
25	75	117,7	1,4 ^(+α)	68,68	7,6	49,02	1,09	6,0
26	75	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	2,0 ^(-α)
27	75	117,7	1,0	58,85	6,5	58,85	1,31	10,0 ^(+α)

* O número do ensaio não significa a ordem em que ele foi realizado. ^(C) Ensaios realizados no ponto central. ^(+α) e ^(-α) Ensaios dos pontos axiais.

As vazões mínimas de fluidização no jorro e no ânulo foram determinadas experimentalmente, obtendo-se:

Vazão mínima de fluidização no jorro: 31,6 m³/h;

Vazão mínima de fluidização no ânulo: 38,8 m³/h.

A partir destes resultados as vazões de operação foram ajustadas a valores entre a vazão mínima de fluidização e de arraste, mantendo o jorro estável e garantindo também uma boa recirculação das partículas e eficiente troca de calor e massa.

3.4 Operação do secador

O secador foi carregado com 2,0 kg de esferas inertes e a temperatura do ar de secagem e as vazões de ar no jorro e ânulo foram ajustados, permanecendo em funcionamento até atingir a estabilidade. Para ajustar a vazão de pasta, a bomba peristáltica foi anteriormente calibrada utilizando-se água e medindo-se tempo e massa. Após atingir a estabilidade das condições de secagem, o processo de secagem foi iniciado com alimentação contínua da clara de ovo, sendo medido o tempo de processo. Foram monitoradas em intervalos regulares, as temperaturas médias do ar+partículas em 3 pontos distintos do secador, bem como as condições do ar ambiente (entrada do ventilador) e de saída do secador (ponto 4 da Figura 3.5) por meio de um psicrômetro. Amostras de aproximadamente 50g de esferas de vidro foram retiradas da base e fonte do jorro e da região anular uma hora após o início do processo de secagem. No final da alimentação, o produto obtido no ciclone foi embalado e o secador continuou em operação sem alimentação de pasta por mais 60 minutos, sendo novamente retirado uma amostra global de esferas de vidro.

3.5 Avaliação do processo de secagem

A avaliação do processo de secagem foi feita a partir da determinação do teor de umidade, temperatura e massa de matéria seca aderida às partículas inertes em 3 pontos distintos do leito, bem como a partir da umidade final do pó e a eficiência de coleta do produto.

3.5.1 Distribuição do teor de umidade e massa seca aderida aos inertes

Com o objetivo de avaliar o teor de umidade e a matéria seca aderida às partículas inertes foram colocados pontos de amostragem localizados na parede do leito para a coleta do material, que foi realizada 60 minutos após o início do processo de secagem em 3 pontos distintos do leito (Figura 3.5), localizados (1) na base do jorro (2) no topo do jorro e (3) na região anular.

As amostras de aproximadamente 50 g de esferas inertes foram embaladas em sacos de polietileno, evitando-se a troca de umidade com o ambiente. Para a determinação dos teores de umidade e de matéria seca aderida às esferas, as partículas inertes contendo amostra foram pesadas (P_i), seguidas de secagem em estufa com circulação forçada de ar (Fanem, Brasil) a 70 °C por 24 horas e, posteriormente, em estufa a vácuo (Fanem, modelo 099 EV, Brasil), a 60 °C por 24 horas. As partículas inertes contendo amostra seca foram novamente pesadas (P_f) e, posteriormente, lavadas em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) a 1% (p/p), seguidas de imersão em água destilada até a completa retirada do material aderido. As esferas limpas de material seco foram colocadas em estufa aquecida a 105 °C por 24 horas e a massa destas foi medida (P_e). Todas as medidas experimentais foram feitas em duplicata.

A massa seca retida nas esferas inertes (M_{SR}) foi calculada pela Equação 11, sendo dado em gramas de matéria seca por quilo de esferas (g/kg). O conteúdo de umidade do material aderido às esferas ($U_{b.s.}$) foi calculado de acordo com a Equação 12.

$$M_{SR} = \frac{P_f - P_e}{P_e} 1000 \quad (11)$$

$$U_{b.s.} = \frac{P_i - P_f}{P_f - P_e} 100 \quad (12)$$

Onde:

P_i = Peso inicial das esferas úmidas com material aderido (g);

P_f = Peso final das esferas secas com material aderido (g);

P_e = Peso das esferas secas e sem material aderido (g).

3.5.2 Distribuição de temperaturas no interior do leito

As medidas de temperatura no leito também foram feitas em três pontos distintos por meio de termopares tipo T, localizados na base (ponto 1) e fonte do jorro (ponto 2) e na região anular (ponto 3) (Figura 3.5). Para a leitura das temperaturas foi utilizado um indicador de temperatura marca SalvTerm, modelo TC-900 tipo T, calibrado de 0-300 $\pm 0,1$ °C (Salvicasagrande - Brasil). Como complemento do sistema de medidas de temperatura foi utilizado uma chave seletora marca Iope modelo CSE-24 (EUA).

3.5.3 Propriedades psicrométricas do ar

Os cálculos das propriedades psicrométricas do ar foram feitos com o auxílio do programa computacional Akton Psychrometric Chart versão demonstrativa (AKTON, 1999). A partir de dois parâmetros conhecidos, o programa calcula as demais propriedades do ar, mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades psicrométricas do ar

Nomenclatura	Propriedade	Unidade
W	Razão de mistura	kg/kg
T	Temperatura de bulbo seco	°C
rh	Umidade relativa	%
v	Volume específico	m³/kg
h	Entalpia	kJ/kg
T_d	Temperatura de ponto de orvalho	°C
T_w	Temperatura de bulbo úmido	°C

As propriedades do ar ambiente foram representadas pelo ponto 1, as do ar fluidizante pelo ponto 2 e as do ar na saída do leito pelo ponto 3, conforme exemplo da Figura 3.6.

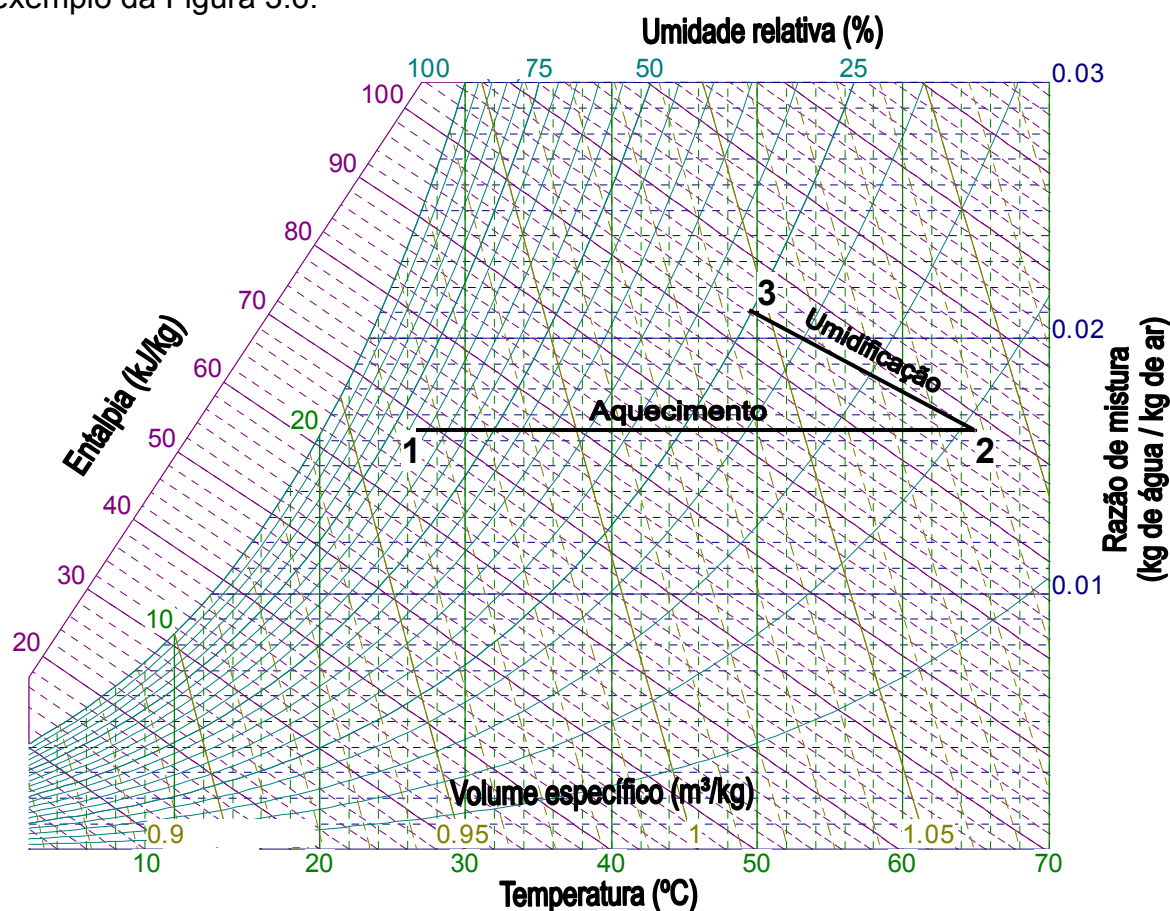


Figura 3.6 Gráfico psicrométrico indicando um exemplo das condições do ar ambiente (1), após o processo de aquecimento (2) e após o processo de umidificação do ar (3).

Para o cálculo das propriedades do ar ambiente foram utilizados os dados de temperatura de bulbo seco e de bulbo úmido, que foram medidas próximas à entrada de ar do ventilador. As propriedades do ar fluidizante foram determinadas a partir das condições do ar ambiente submetido ao processo de aquecimento até a temperatura de secagem. As propriedades do ar na saída do leito foram monitoradas em intervalos regulares (ponto 4) (Figura 3.5), a partir da determinação experimental dos valores de temperatura de bulbo seco e úmido.

3.5.4 Teor de umidade do produto final

As amostras de pó obtidas no ciclone, após o término da alimentação, foram pesadas, embaladas em recipiente de vidro com tampa plástica rosqueada que foi envolto em papel alumínio para proteção contra luz. As amostras foram identificadas e armazenadas em dessecador com sílica, sendo mantidas sob temperatura de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. O pó foi caracterizado 30 dias após a secagem. A umidade das amostras foi determinada pesando-se a amostra, seguidas de secagem em estufa com circulação forçada de ar (Fanem, Brasil) a 70°C por 24 horas e, posteriormente, em estufa a vácuo (Fanem, modelo 099 EV, Brasil), a 60°C por 24 horas, sendo as medidas experimentais realizadas em triplicata.

3.5.5 Teor de proteína total

O conteúdo de proteína foi estimado a partir da determinação de nitrogênio usando o método de Kjeldahl (A.O.A.C., 1995) e os resultados foram convertidos usando o fator de conversão de 6,25 (MORR et al., 1985).

3.5.6 Eficiência de recuperação do pó pelo ciclone

A eficiência de recuperação do pó pelo ciclone (E_r), dada em %, foi avaliada comparando-se a quantidade de matéria seca alimentada sob a forma de pasta (P_a) e a quantidade de matéria seca coletada em pó no ciclone (P_c) após o processo de secagem, sendo calculada de acordo com a Equação 13.

$$E_r = \frac{P_c}{P_a} 100 \quad (13)$$

3.6 Avaliação das propriedades físicas do produto

3.6.1 Reidratação do produto

As soluções utilizadas nas determinações de cor, propriedades térmicas e reológicas foram preparadas a partir da diluição do albúmen em pó em água destilada com o auxílio de um agitador magnético. O pH das soluções foi determinado por meio de pHmetro (pHmetro Sentron 2001, Sentron Inc. – EUA), sendo ajustado para 8,0 com a adição de 2N HCl ou 2N NaOH. A quantidade de sólidos totais (11,8%) e de proteína (11,5%) das soluções foi equivalente ao determinado experimentalmente da clara de ovo *in natura*.

3.6.2 Avaliação instrumental da cor

A cor foi determinada por leitura direta do produto em um espectrofotômetro de bancada modelo ColorQuest II, marca Hunter Lab (EUA) com módulo de calibração das amostras: L*=luminosidade (claro-escuro), a*=índice de saturação vermelha (verde-vermelha) e b*=índice de saturação amarelo (azul-amarelo). Nas leituras foi utilizado o modo reflectância para o produto em pó e modo transmitância para o produto reidratado, com índice iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. As medidas em cada amostra foram realizadas com quatro repetições, obtendo-se valores médios de L*, a* e b*. Os valores de H* e C* foram calculados de acordo com as equações 1 e 2.

3.6.3 Propriedades térmicas: grau de desnaturação das proteínas

O grau de desnaturação das proteínas, bem como a temperatura em que se deu este processo foi observado por meio de análise térmica, utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Para este fim, um calorímetro diferencial de varredura (TA Instruments-Modelo 2920 Modulated DSC, New Castle, Del., EUA) foi utilizado, conectado a um computador pessoal (PC) para aquisição dos dados e tendo acoplado o software Thermal Analyst para análise dos dados. Os termogramas foram obtidos usando em torno de 10 mg de solução, preparada de acordo com a seção 3.6.1. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 25 a 130 °C, a uma taxa de 2 °C/min e, em seguida, resfriadas a 25 °C na mesma taxa (RENKEMA et al., 2000). As medidas foram efetuadas em triplicatas.

A Figura 3.7 mostra um termograma típico da solução de albúmen, no qual se observa o pico endotérmico e a tangente no ponto de máxima inclinação da curva de fluxo de calor.

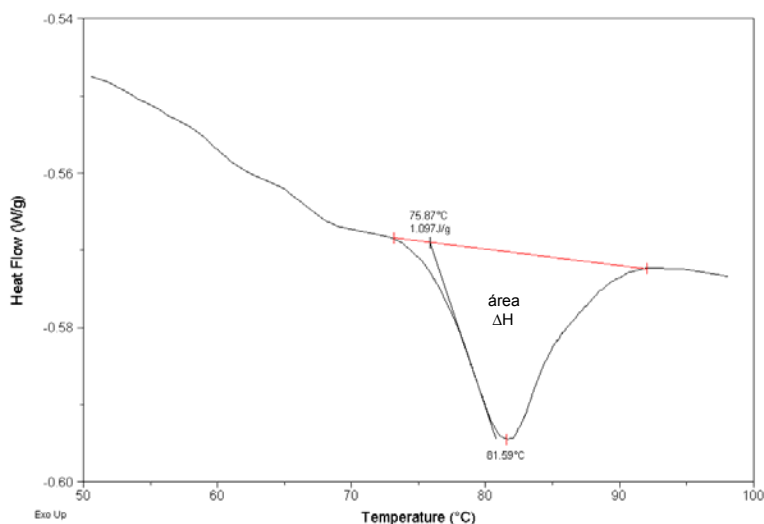


Figura 3.7 Termograma obtido na rampa de aquecimento de soluções de albúmen.

A temperatura de desnaturação (T_d) foi medida como sendo o pico de máximo fluxo de calor (neste caso 81,59 °C) e a entalpia de desnaturação (ΔH) foi

calculada pela integração da área acima do pico de transição usando a extensão da linha base (1,097 J/g) (SAVOIE e ARNTFIELD, 1996). A temperatura de início da desnaturação (T_{onset}) foi calculada a partir da intersecção da linha base e extrapolação da tangente da máxima inclinação da curva de transição térmica (75,87 °C).

O grau de desnaturação das proteínas (GD) foi calculado através da razão entre a entalpia de desnaturação do produto *in natura* e produto reidratado após a secagem, calculadas entre os limites de temperatura de 25 a 130 °C. A Equação 14 descreve o cálculo do grau de desnaturação obtido após a secagem do albúmen do ovo.

$$GD = \left(1 - \frac{\Delta H_{seca}}{\Delta H_{in\ natura}} \right) 100 \quad (14)$$

Onde:

ΔH_{seca} = Entalpia de desnaturação da amostra seca reidratada (J/g);

$\Delta H_{in\ natura}$ = Entalpia de desnaturação da amostra *in natura* (J/g).

3.6.4 Solubilidade protéica em água

O albúmen reidratado teve seu pH ajustado para os valores 3,0; 4,5; 5,5; 7,0; 8,0 e 9,2 com a adição de HCl 2N ou NaOH 2N. As soluções, com diferentes pHs, foram centrifugadas a 1400g (3000 rpm em centrífuga MLW, Modelo T62.1, Leipzig, Alemanha), sendo que o sobrenadante foi filtrado em papel Whatman nº 1. O pH foi medido em pHmetro Sentron 2001 (Sentron Inc. – EUA). O conteúdo de proteína do sobrenadante foi estimado conforme item 3.5.5 e a solubilidade protéica foi determinada de acordo com a Equação 15 (MORR et al., 1985).

$$S_{\%} = \frac{A W_t}{B W_p} 100 \quad (15)$$

Onde:

$S_{\%}$ = solubilidade da proteína;

W_t = massa total da solução (água+albúmen) (g);

W_p = massa da amostra de albúmen em pó (g);

A e B = Concentrações de proteína (%) no sobrenadante e na amostra em pó, respectivamente, calculadas pela Equação 16.

$$A \text{ e } B = \frac{N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} 0,014}{W} 6,25 (100) \quad (16)$$

Onde:

N_{HCl} = Normalidade da solução de HCl;

V_{HCl} = Volume de solução de HCl utilizado (ml);

W = Massa da amostra, sobrenadante (A) ou albúmen em pó (B) (g).

3.6.5 Caracterização reológica dinâmica

3.6.5.1 Propriedades reológicas em cisalhamento

As propriedades reológicas do albúmen de ovo *in natura* e reidratado pós secagem em leito de jorro fluidizado, em diferentes condições, foram avaliadas em cisalhamento oscilatório por meio de um reômetro de tensão controlada Carri Med CsL² 500 (TA Instruments, New Castle, Delaware, EUA), com geometria de cone-placa de aço inoxidável de 60 mm de diâmetro e ângulo de 1°59' e conectado a um computador pessoal (PC) para aquisição dos dados. A clara reidratada (seção 3.6.1) foi transferida ao reômetro e os ensaios reológicos consistiram na avaliação dos módulos G' e G'' em função da temperatura, tempo e frequência.

3.6.5.1.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear

Para a determinação do intervalo de viscoelasticidade linear das soluções reidratadas, inicialmente foi realizada uma varredura de temperatura de

30 a 80 °C, a uma taxa de 1 °C/min, usando valores de frequência e tensão fixas, de 0,1 Hz e 0,1 Pa, respectivamente. Este valor de tensão foi escolhido de forma que não ocorresse dano irreversível na estrutura da rede do gel formado durante o aquecimento, o que foi conferido através da observação de figuras de Lissajous. Após a gelificação, foi realizada uma varredura de tensão entre 0,05 e 30 Pa para determinar o intervalo de viscoelasticidade linear da amostra, mantendo-se a frequência de 0,1 Hz e a temperatura de 80 °C. Assim foi escolhido um valor de tensão dentro do intervalo de viscoelasticidade linear para a realização das varreduras efetivas de temperatura, tempo e frequência.

3.6.5.1.2 Ensaios reológicos

A primeira etapa dos ensaios reológicos consistiu em uma varredura de temperatura de 30 a 80°C com uma taxa constante de aquecimento (1°C/min). Após a varredura de temperatura, as propriedades reológicas foram monitoradas a temperatura constante (80 °C) durante 30 min, de maneira que ao final do ensaio não houvesse mais variação nos parâmetros reológicos. Em seguida, uma varredura de frequência entre 0,1 e 10 Hz foi realizada para a obtenção do espectro mecânico. As amostras foram cobertas com uma camada fina de silicone de baixa viscosidade para prevenir sua evaporação durante os experimentos. Todas as medidas foram efetuadas em duplicata usando valores de tensão dentro do intervalo de viscoelasticidade linear.

A temperatura de início de formação da rede do gel foi considerada no ponto em que G' começou a mudar bruscamente, deixando a linha base (SAVOIE e ARNTFIELD, 1996). Para melhor visualizar este evento, o desenvolvimento da estrutura foi monitorado pela variação do módulo complexo dinâmico (G^*) em função da temperatura (dG^*/dT). Este ponto foi definido arbitrariamente como a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura (T_s), onde dG^*/dT é maior que 0,1 Pa/°C (TAKEUCHI, 2003, CHRIST et al., 2005). O módulo elástico (G_0) foi definido como sendo o valor máximo de G' alcançado no platô da varredura de frequência.

3.6.5.2 Propriedades reológicas em compressão uniaxial

As propriedades mecânicas e de relaxação de tensões dos géis foram determinadas por ensaios sob compressão uniaxial, em um equipamento TA.XT2 Texture Analyser (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, Inglaterra) com célula de carga de 25 kg e conectado a um computador pessoal (PC) para aquisição dos dados. Os géis foram preparados por aquecimento das soluções a 80 °C durante 30 minutos em cilindros de cobre com 20 mm de diâmetro e 30 mm de altura, com o auxílio de um banho de água. Depois de aquecidos, os géis foram resfriados imediatamente em banho de gelo sendo então mantidos à temperatura de 10 °C durante 12h antes de serem efetuadas as medidas das propriedades mecânicas. A geometria utilizada na compressão foi uma placa de acrílico com 30 mm de diâmetro lubrificada com óleo de silicone de baixa viscosidade, sendo as medidas efetuadas em triplicatas.

3.6.5.2.1 Propriedades mecânicas dos géis

As propriedades mecânicas foram avaliadas usando velocidade de compressão de 1 mm/s até 80% de deformação da altura inicial dos géis mantendo-se a temperatura de 10 ± 1 °C. As medidas de força e altura foram convertidas em tensão e deformação de Hencky de acordo com as equações 17 e 19. Um outro parâmetro característico do material e de grande importância na caracterização da textura, pois está associado à firmeza, é o módulo de elasticidade (E), que foi determinado a partir da tangente da região linear inicial da curva de tensão-deformação de acordo com a Equação 20 (STEFFE, 1996).

$$\sigma_H = \frac{F(t)}{A(t)} \quad (17)$$

Sendo:

$$A(t) = \frac{A_0 H_0}{H(t)} \quad (18)$$

$$\varepsilon_H = -\ln \left[\frac{H(t)}{H_0} \right] \quad (19)$$

$$E = \frac{d\sigma_H}{d\varepsilon_H} \Big|_{\varepsilon \approx 0} \quad (20)$$

Onde:

σ_H = Tensão de Hencky na ruptura (kPa)

ε_H = Deformação de Hencky na ruptura (adimensional)

$F(t)$ = força (N);

A_0 = área inicial da amostra (m²);

$H(t)$ = área da amostra no tempo t (m²).

H_0 = altura inicial da amostra (m);

$H(t)$ = altura da amostra no tempo t (m).

3.6.5.2.2 Propriedades de compressão-relaxação

Os testes de compressão-relaxação foram realizados usando velocidade inicial de compressão de 7 mm/s até a deformação de 5%, mantendo este valor por 600 s. Todas as medidas foram realizadas dentro do intervalo de viscoelasticidade linear. Os dados de tensão em função do tempo foram ajustados por meio de regressão ao modelo generalizado de Maxwell (PELEG e NORMAND, 1983) de acordo com a Equação 10.

Os parâmetros viscoelásticos λ_i e E_i da Equação 10, foram usados para calcular os módulos viscosos de Maxwell (η_i), de acordo com a Equação 21.

$$\eta_i = \lambda_i E_i \quad (21)$$

O valor máximo de η_i , juntamente com E_i , foi usado como respostas dos ensaios de relaxação por representarem os elementos principais do modelo de Maxwell.

3.7 Análise estatística e otimização do sistema

A análise da superfície de resposta tem como base o método de planejamento fatorial que consiste num grupo de técnicas usadas para o estudo das relações entre uma ou mais respostas medidas analiticamente e um número de variáveis de entrada que possam ser controladas. Para a análise estatística foi utilizado o programa Statistica versão 5.5 (STATSOFT INC, 2000), de maneira a calcular os efeitos principais e de interações das variáveis sobre as respostas, determinando-se quais eram os efeitos significativos ($p < 0,1$) e ajustando-se um modelo de segunda ordem (Equação 22) para correlacionar as variáveis e suas respostas. Os coeficientes significativos do modelo foram avaliados por meio do teste “t” (BARROS NETO et al., 2001).

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i + \sum_{i=1}^4 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i,j=1}^4 b_{ij} X_i X_j \quad (22)$$

onde b_0 , b_i , b_{ii} , b_{ij} são os coeficientes da regressão do modelo, e X_i e X_j são as variáveis independentes, em valores codificados.

A validade estatística do modelo foi verificada pelo teste-F que consiste numa ferramenta estatística que auxilia na avaliação do modelo aplicado para explicar os fenômenos ocorridos durante o processo em estudo, determinando assim a sua capacidade de predição e a validade dos modelos matemáticos obtidos. Neste teste, o valor de F (média quadrática da regressão / média

quadrática dos resíduos) é calculado pela análise de variância (ANOVA) e comparado com o valor tabelado correspondendo ao nível de confiança aplicado no modelo. Quanto maior é o F calculado em relação ao F tabelado (F_{cal}/F_{tab}) melhor é o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais. O valor F da falta de ajuste (média quadrática da falta de ajuste / média quadrática do erro puro) também pode ser comparado ao F tabelado (F_{FA}/F_{tab}), e neste caso, quanto menor é o valor, menor é a falta de ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

As variáveis independentes analisadas neste trabalho foram temperatura do ar de secagem, vazão total de ar, razão da vazão de jorro-ânulo e vazão de pasta. Quando os efeitos da vazão de ar e/ou da razão vazão de jorro/vazão de ânulo foram significativos, estes efeitos também foram avaliados decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro (V_j) e no ânulo (V_a), determinando-se novamente quais eram os efeitos significativos ($p < 0,1$) e ajustando-se um modelo de segunda ordem.

Para avaliar as várias respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes foi usada a abordagem da técnica da desejabilidade (*desirability*), proposta por Derringer e Suich (1980). Esta técnica consiste em converter cada resposta y_i em uma função individual de desejabilidade d_i , que varia em uma faixa de $0 \leq d_i \leq 1$. Se a resposta for desejável $d_i=1$ e, para respostas fora da região aceitável $d_i=0$, escolhendo-se assim a intensidade das variáveis independentes de modo a maximizar a desejabilidade global (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Os parâmetros s e t foram fixados iguais a um, sendo que quando $s > 1$ é dada maior ênfase para os pontos próximos ao valor alvo e se $s < 1$ isto se torna menos importante e t é o peso da variável resposta na desejabilidade global e, quando o valor é um, a função de desejabilidade é linear.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito das condições de processo sobre a distribuição de temperaturas no interior do secador

As propriedades do ar de secagem na entrada e na saída do secador bem como as temperaturas médias do ar+partículas em três pontos no interior do leito estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Temperaturas médias durante a secagem em três pontos no interior do leito do secador

Planejamento	T (°C)	Ar ambiente		Interior do secador T (°C)			Ar de saída	
		T (°C)	RH (%)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	T (°C)	RH (%)
01	65	27	66,2	58	55	60	50	24,5
02	85	38	33,2	83	78	73	77	6,4
03	65	31	52,5	63	61	60	60	14,0
04	85	30	46,6	80	83	85	70	9,18
05	65	34	37,0	57	64	61	50	19,7
06	85	35	37,9	78	86	77	75	7,2
07	65	29	61,7	65	64	61	58	15,8
08	85	31	42,7	64	81	82	74	6,6
09	65	34	45,5	62	51	52	57	16,9
10	85	36	38,9	79	71	76	62	16,4
11	65	33	44,6	63	61	58	58	14,4
12	85	34	41,2	82	78	72	75	7,4
13	65	36	38,9	61	59	55	55	18,2
14	85	27	66,2	78	78	71	70	9,7
15	65	31	47,5	60	59	54	52	20,9
16	85	37	38,9	67	81	78	72	9,6
17	75	32	53,3	72	72	66	66	11,6
18	75	35	42,1	74	72	65	63	13,5
19	75	33	40,2	63	73	65	57	17,1
20	55	34	45,5	53	52	49	47	27,4
21	95	35	42,1	85	86	83	83	6,1
22	75	36	35,0	65	66	64	62	13,7

Tabela 4.1 Temperaturas médias durante a secagem em três pontos no interior do leito do secador

23	75	33	35,9	73	71	70	69	8,4
24	75	31	52,5	72	72	69	67	10,7
25	75	34	45,5	72	66	66	66	10,9
26	75	33	40,2	72	69	67	70	8,0
27	75	36	42,9	71	67	65	62	15,1

O processo de secagem da clara de ovo envolve o prévio aquecimento do ar e posterior umidificação do ar no interior do leito. Para melhor compreensão dos resultados que serão apresentados, as etapas de condicionamento do ar nas diversas condições de processo testadas foram analisadas. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram, através de gráfico psicrométrico, como ocorreu o condicionamento do ar fluidizante. A linha que une os pontos 1 e 2 constitui a etapa de aquecimento do ar, enquanto que a linha que une os pontos 2 e 3 refere-se à etapa de secagem da clara de ovo e, conseqüentemente, à umidificação do ar.

Antes de ser aquecido, o ar se encontra nas condições ambientes e as propriedades psicrométricas são descritas pelo ponto 1. O ponto 2 mostra as propriedades do ar fluidizante, já aquecido. O ponto 3 indica as propriedades psicrométricas do ar após ser umedecido devido à secagem da clara de ovo.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as corridas do planejamento experimental com condições extremas de temperatura e, por isto, foram selecionadas para serem apresentadas, dado que representam as situações extremas de umidade relativa do ar na saída do secador. No Ensaio 20, quando o ar foi aquecido até 55 °C, a umidade relativa do ar era de 15,4% e na saída do secador apresentou maior umidade relativa do ar, 27,4%. O Ensaio 21, que tinha a condição extrema de temperatura (95 °C), apresentou umidade relativa do ar na secagem de 2,8% e na saída do leito de 6,1%. Portanto, nas condições usadas no planejamento experimental, em que se estudou a influência dos parâmetros de processo, a umidade relativa do ar no interior do leito variou de 6,1 % na maior temperatura do ar fluidizante (95 °C), até 27,4% para a menor temperatura do ar fluidizante (55°C), não sendo atingida a temperatura de bulbo úmido ou saturação nas condições de secagem estudadas.

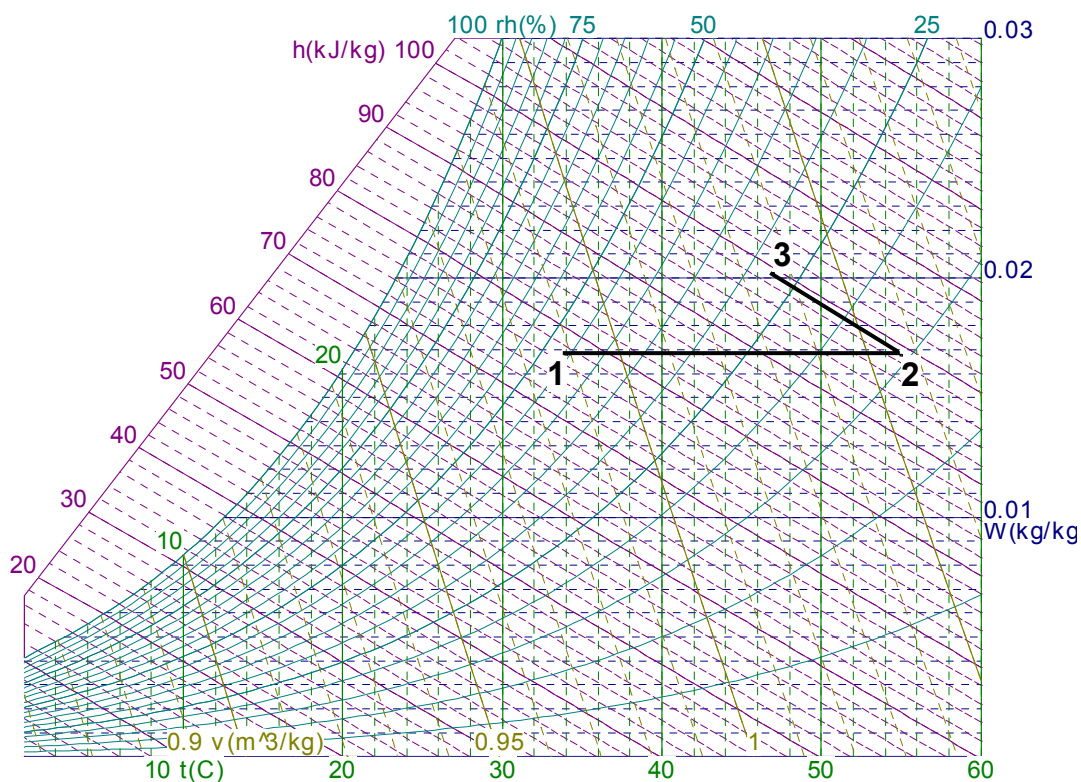


Figura 4.1 Gráfico psicrométrico representando as etapas de aquecimento e umidificação do ar fluidizante para o ensaio 20.

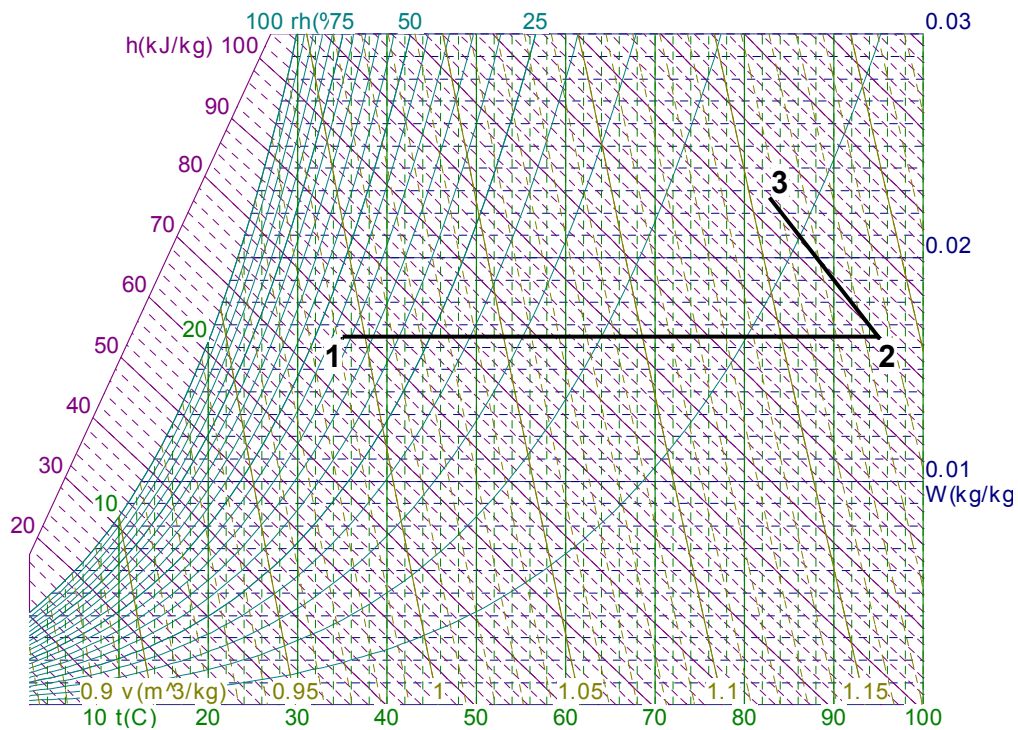


Figura 4.2 Gráfico psicrométrico representando das etapas de aquecimento e umidificação do ar fluidizante para o Ensaio 21.

Na Tabela 4.2 são apresentados os efeitos das condições de secagem utilizadas sobre as temperaturas do ar+esferas lidas, 60 minutos após o início da alimentação, em três pontos distintos no interior do secador: base do jorro (ponto 1), fonte (ponto 2) e região anular (ponto 3).

Tabela 4.2 Efeitos das condições de secagem sobre a temperatura do ar+esferas em três pontos no interior do leito de secagem

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Média (°C)	69,67	72,33	65,33
Temperatura	15,50*	19,17*	18,42*
Vazão de ar	0,33 ^{ns}	3,00*	3,08*
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-3,33*	1,83 ^{ns}	-0,25 ^{ns}
Vazão de pasta	0,17 ^{ns}	-3,17*	-3,92*

* Significativo ($p < 0,1$); ^{ns} Não significativo ($p > 0,1$).

A partir dos efeitos significativos das condições de secagem sobre a temperatura do ar+esferas no interior do leito foram gerados modelos preditivos (Equação 22), sendo os coeficientes e parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 4.3. Os resultados obtidos nas Tabelas 4.2 e 4.3 mostram que a temperatura do ar de secagem foi a variável que exerceu o efeito positivo mais pronunciado sobre as temperaturas do ar+esferas no interior do leito. As vazões de ar e de pasta mostraram efeitos significativos somente sobre as temperaturas do ar+esferas dos pontos 2 e 3. Uma maior velocidade do ar de secagem promoverá uma diminuição da umidade do ar e maior circulação das partículas, sendo que ambos fatores contribuirão para um menor tempo de residência da massa a ser seca e, conseqüentemente, a um aumento na temperatura do leito. Por outro lado, o aumento da vazão de clara de ovo leva a um aumento da umidade no interior do leito, o que diminui a temperatura local. Além da temperatura do ar de secagem, somente a razão entre vazão de jorro e ânulo mostrou efeito significativo sobre a temperatura do ar+esferas na base do jorro (ponto 1). Esse ponto do leito é de difícil análise, pois a proximidade das entradas do ar e da pasta dificultam a amostragem e, portanto, uma boa reprodutibilidade dos resultados. Além disso, O efeito negativo desta variável é difícil de ser

analisado, pois pode estar associado tanto a um aumento na vazão de jorro, como ao decréscimo da vazão no ânulo, promovendo o decréscimo da temperatura do ar+esferas no ponto 1. Assim o efeito da razão vazão de jorro/vazão de ânulo sobre a temperatura do ar+esferas na base do jorro (ponto 1) foi avaliado decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo.

Tabela 4.3 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para a estimativa das temperaturas do ar+esferas no interior do leito e parâmetros estatísticos do modelo

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Média (°C)	69,33	69,48	66,81
Temperatura	7,75	9,58	9,21
Vazão de ar	-	1,50	1,54
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-1,67	-	-
Vazão de pasta	-	-1,58	-1,96
Temperatura x Vazão de ar	-2,38	-	-
Temperatura x Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-2,13	-	-
Vazão de ar x Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-	-1,88	-
F_{cal}/F_{tab}	14,02	31,96	37,38
F_{FA}/F_{tab}	0,03	2,92	1,08
R^2	0,85	0,93	0,94

O modelo matemático preditivo para a temperatura do ar+esferas no ponto 1 é apresentado na Equação 23, indicando que essa variável foi governada principalmente pela temperatura do ar de secagem e velocidade de ar no jorro.

$$\hat{T}_1 = 69,33 + 8,38 T - 2,78 T V_j \quad (23)$$

Na Figura 4.3 são apresentadas as superfícies de resposta geradas pelos modelos da Tabela 4.3 e da Equação 23 e que predizem a temperatura do ar+esferas na base do jorro. É interessante notar que ambas as superfícies apresentam comportamento similar do efeito da razão vazão de jorro/vazão de ânulo e da velocidade de ar no jorro sobre a variação da temperatura do

ar+esferas no ponto 1. A baixas velocidades de ar no jorro e baixas razão vazão de jorro/vazão de ânulo, o aumento da temperatura do ar+esferas no ponto 1 possui uma maior dependência positiva com a temperatura do ar de entrada que a elevadas velocidades do ar de jorro e elevadas razão vazão de jorro/vazão de ânulo.

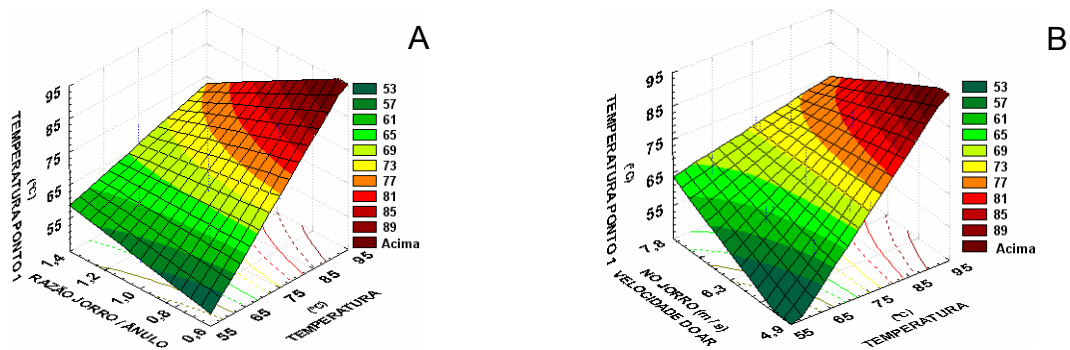


Figura 4.3 Superfícies de resposta para prever a temperatura do ar+esferas na base do jorro (ponto 1) em função da: (A) temperatura e razão vazão de jorro/vazão de ânulo e (B) temperatura e velocidade de ar no jorro.

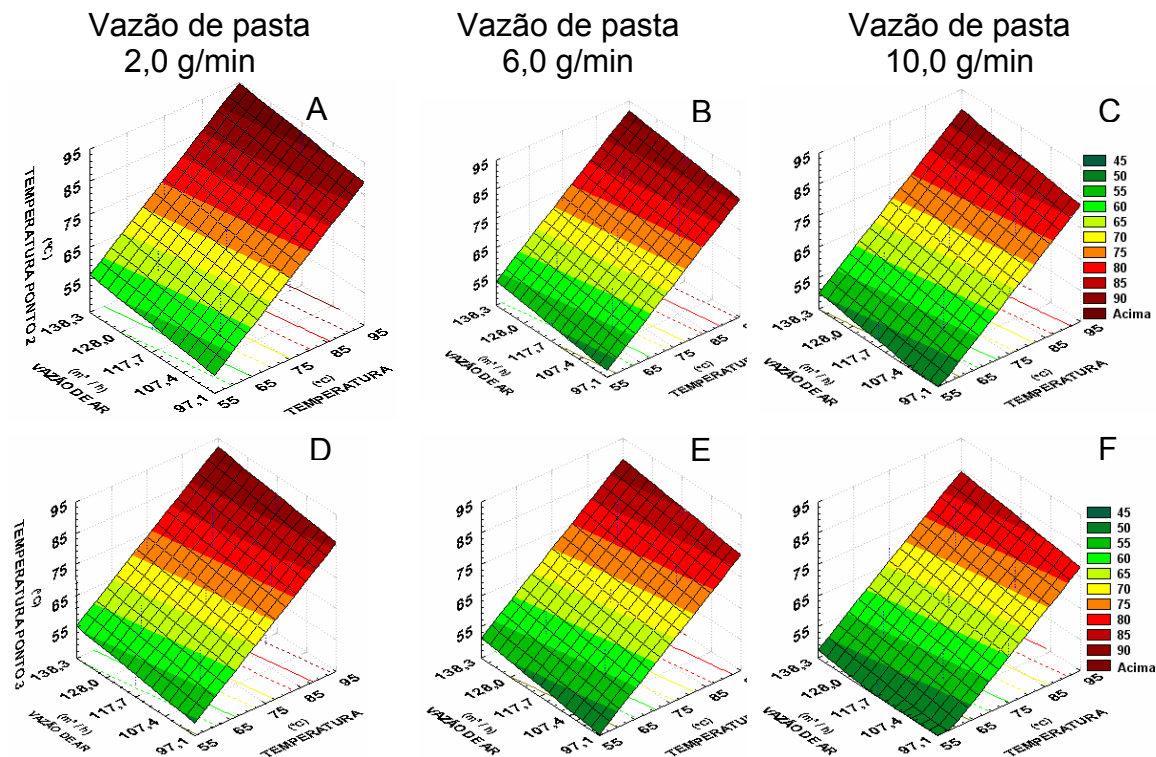


Figura 4.4 Superfícies de resposta do modelo para prever a temperatura do ar+esferas na fonte do jorro (ponto 2) em função da temperatura do ar de secagem e da vazão de ar para (A) 2,0, (B) 6,0 e (C) 10,0 g/min de vazão de pasta, bem como a temperatura na região anular (ponto 3) para (D) 2,0, (E) 6,0 e (F) 10,0 g/min de vazão de pasta.

Na Figura 4.4 são apresentadas as superfícies de resposta, geradas a partir dos modelos apresentados na Tabela 4.3, para prever a temperatura do ar+esferas na fonte do jorro (ponto 2) e na região anular (ponto 3) em função da temperatura do ar de secagem e da vazão total de ar avaliadas com diferentes valores de vazão de pasta.

Pode-se observar a elevação da temperatura do ar+esferas no interior do leito, tanto na região da fonte do jorro como na região anular, em função dos aumentos da vazão de ar e temperatura, bem como da diminuição da vazão de pasta. Além disso, a temperatura do ar+esferas no interior do leito foi um pouco maior na fonte do jorro (ponto 2) que em relação ao ânulo (ponto 3), o que já havia sido observado para o valor médio (Tabela 4.3).

4.2 Distribuição do teor de umidade e matéria seca retida nos inertes no secador

Na Tabela 4.4 são mostrados os valores médios do teor de umidade e matéria seca retida (M_{SR}) nas partículas inertes retiradas 60 minutos após o início do processo de secagem, em três pontos diferentes do leito. Neste caso, alguns dados não puderam ser avaliados (experimentos 5, 8, 10, 21 e 27) devido a erros experimentais, contudo a análise estatística dos dados não foi comprometida, pois havia graus de liberdade suficientes para avaliar os efeitos das condições de secagem sobre os dados obtidos e gerar modelos matemáticos para explicar estes efeitos.

Tabela 4.4 Teor de umidade e matéria seca retida nas esferas, retiradas 60 minutos após o início do processo de secagem, em três pontos diferentes do leito do secador, e também matéria seca retida nas esferas após o final do processo de secagem

Ensaio	Teor de umidade (% b.s.)			Matéria seca retida nas partículas (g/kg de esferas)			
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	60' após o final do processo
1	11,85	20,88	11,84	10,91	10,23	10,77	2,53
2	10,08	10,34	9,27	11,70	11,68	14,92	5,03
3	13,42	10,31	10,24	8,11	8,48	8,63	1,70
4	12,95	10,47	12,59	11,30	11,86	11,79	5,61
6	13,44	9,95	12,60	11,72	11,42	11,05	4,24
7	11,81	11,15	11,05	8,10	8,30	8,66	1,16
9	11,04	14,87	11,49	11,20	10,58	10,92	1,20
11	8,00	11,13	11,79	17,98	9,31	9,94	0,44
12	10,64	10,62	18,08	12,09	11,89	11,39	2,22
13	11,12	16,00	16,19	11,03	10,77	10,98	1,13
14	16,71	10,37	10,39	11,97	12,68	12,43	2,82
15	11,67	12,39	13,78	9,29	9,21	9,38	2,39
16	11,80	12,44	16,37	10,80	10,57	10,26	1,36
17	16,91	15,20	17,50	10,13	10,18	9,95	1,90
18	9,77	16,09	11,10	9,46	9,16	9,34	1,33
19	10,46	13,37	12,15	7,58	8,10	8,60	0,91
20	8,55	11,00	11,56	17,08	10,43	10,55	1,16
22	11,84	10,00	11,94	10,70	10,65	10,88	2,79
23	11,46	10,44	12,87	8,57	9,06	8,42	0,60
24	14,56	11,87	15,77	10,61	10,62	10,77	2,63
25	9,99	12,17	10,63	8,29	8,36	8,61	4,40
26	10,66	9,54	13,89	5,90	6,11	5,55	7,60

4.2.1 Efeito das condições de processo sobre a distribuição do teor de umidade no leito

Os efeitos lineares das condições de secagem do planejamento experimental (2^4) sobre o teor de umidade da matéria seca aderida às partículas inertes retiradas 60 minutos após o início do processo em 3 pontos distintos do interior do leito (Figura 3.5), são apresentados na Tabela 4.5. Para predizer o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas nos diferentes pontos do leito, foram gerados modelos, sendo seus coeficientes e parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 4.6. Os resultados da análise estatística

mostraram que o teor de umidade do material retirado na base do jorro (ponto 1) não foi afetado pelas condições de secagem, sendo observado um valor médio de 11,62%. Este resultado está provavelmente associado à dificuldades na coleta de material neste ponto, o que gerou falta de reprodutibilidade dos resultados e levou à não significância dos parâmetros independentes sobre esta resposta. No entanto, os teores de umidade do material aderido às esferas retirado na fonte do jorro (ponto 2) e na região anular (ponto 3) foram afetados pela temperatura e vazão total de ar.

Tabela 4.5 Efeitos lineares das condições do processo de secagem sobre o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas no interior do leito 60' após o início do processo em 3 pontos diferentes

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Média	11,81	15,17	13,28
Temperatura	-3,10 ^{ns}	-1,31 ^{ns}	0,82 ^{ns}
Vazão de ar	1,22 ^{ns}	-3,67*	-1,93 ^{ns}
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-1,46 ^{ns}	-1,14 ^{ns}	1,12 ^{ns}
Vazão de pasta	0,34 ^{ns}	2,34 ^{ns}	0,61 ^{ns}

* Significativo ($p < 0,1$); ^{ns} Não significativo ($p > 0,1$).

Tabela 4.6 Coeficientes de regressão para prever o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas em três pontos no interior do leito de secagem

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Média	11,62	12,58	12,94
(Temperatura) ²	-	-0,23	-
Vazão de ar	-	-0,65	-
Temperatura x Vazão de ar	-	1,64	1,57
F_{cal}/F_{tab}	-	1,62	2,02
F_{FA}/F_{tab}	-	0,14	0,02
R^2	-	0,46	0,31

Na Figura 4.5 são apresentadas as superfícies de resposta para prever o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas na fonte do jorro e na região anular, que foram obtidas por meio dos modelos apresentados na Tabela 4.6. Os teores médios de umidade foram similares, sendo que o valor obtido para o material retirado na região anular (12,94%) foi ligeiramente superior

ao observado para o material retirado na região da fonte do jorro (12,58%). Nesta figura também pode ser notado que, em ambos pontos do leito e em baixas vazões de ar, o teor de umidade foi maior para temperaturas menores e decresceu em função do aumento da temperatura do ar de secagem. O aumento da temperatura conduz a maiores taxas de secagem, o que pode explicar o decréscimo do teor de umidade do material a ser seco. No entanto, o efeito de interação entre temperatura e vazão de ar levou a que em altas vazões de ar houvesse uma inversão desta tendência. Este fato poderia ser atribuído à dificuldade de obtenção do material nestes pontos o que levaria à falta de reprodutibilidade dos resultados (Tabela 4.4), e/ou aos pontos perdidos destes ensaios (Ítem 3.5.1).

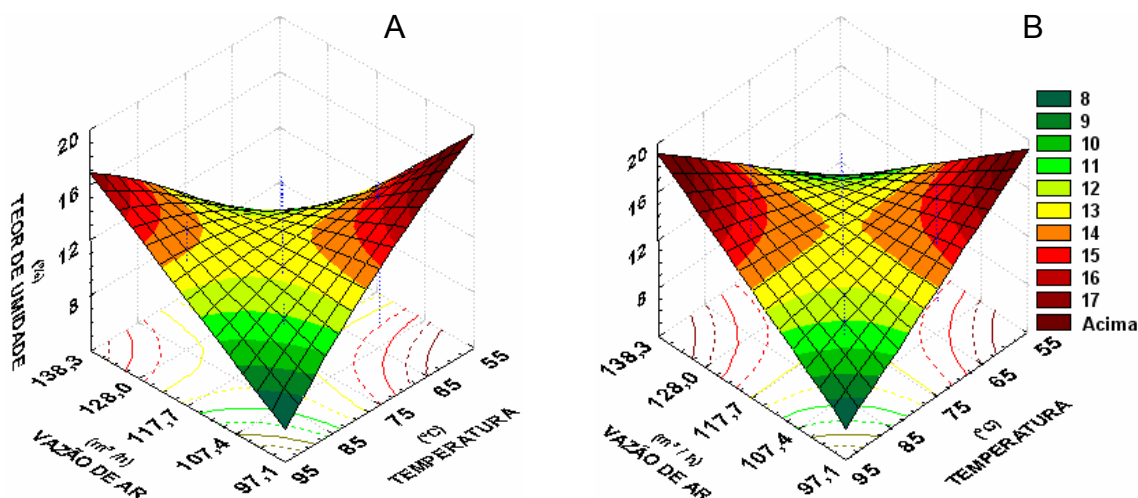


Figura 4.5 Superfícies de resposta para prever o teor de umidade do material aderido às partículas inertes (A) na fonte do jorro e (B) na região anular em função da temperatura e da vazão de ar.

Para melhor entender os efeitos da vazão de ar do sistema sobre o teor de umidade na fonte do jorro e na região anular, estes foram reavaliados em função dos valores codificados das velocidades de ar no jorro e no ânulo. Neste caso, os efeitos significativos são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Efeitos significativos das condições de processo sobre o teor de umidade do material aderido às partículas inertes retiradas 60 minutos após o início do processo em 3 pontos diferentes do leito, considerando as velocidades de jorro e ânulo.

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Média	11,69	15,17	12,58
Velocidade do ar no jorro	-0,18 ^{ns}	-5,69*	-0,93 ^{ns}
Temperatura x Velocidade do ar no ânulo	-3,29 ^{ns}	4,6 ^{ns}	7,72*

* Significativo ($p < 0,1$); ^{ns} Não significativo ($p > 0,1$).

Os efeitos das condições do processo de secagem sobre o teor de umidade do material aderido às esferas retiradas nos pontos 2 e 3, apresentados na Tabela 4.7, indicam que a vazão de ar foi governada na fonte do jorro principalmente pela velocidade de ar no jorro e na região anular pela interação entre a temperatura e a velocidade de ar no ânulo. Na fonte do jorro, o aumento da velocidade do ar levou a uma diminuição da umidade do produto que está diretamente associada ao aumento das taxas de secagem, tal como havia sido observado na seção 4.1.

4.2.2 Efeito das condições de processo sobre a massa seca retida nas esferas inertes (M_{SR})

Os efeitos lineares das condições de secagem do planejamento experimental (2^4) sobre a massa seca retida nas partículas inertes (M_{SR}) retiradas 60 minutos após o início do processo de secagem, em 3 pontos distintos do interior do leito (Figura 3.5), e 60 minutos após o final do processo são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Efeitos lineares das condições de processo sobre a M_{SR} retiradas 60 minutos após o início do processo de secagem em 3 pontos diferentes do leite e 60 minutos após o final do processo de alimentação

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	60 minutos após fim da alimentação
Média	8,81	8,45	8,51	1,65
Temperatura	-4,88*	0,38 ^{ns}	0,59 ^{ns}	2,50*
Vazão de ar	-1,27 ^{ns}	-0,90 ^{ns}	-1,07 ^{ns}	-0,90 ^{ns}
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-1,42 ^{ns}	-0,87 ^{ns}	-1,43*	0,35 ^{ns}
Vazão de pasta	4,62*	2,69*	3,27*	-4,93*

* Significativo ($p < 0,1$); ^{ns} Não significativo ($p > 0,1$).

A partir dos resultados da Tabela 4.8, o efeito mais notável é o da vazão de pasta que mostra valor positivo para os 3 pontos de amostragem no leite e negativo após uma hora de processo sem alimentação da clara de ovo. Estes resultados podem ser associados com o teor de umidade que o produto apresenta nas diferentes condições de processo. O efeito positivo nos pontos 1-3 indica que a medida que a vazão de pasta aumenta, maior será a massa aderida às esferas inertes. Neste caso, os valores médios de umidade da clara de ovo estavam entre 11-15% (seção 4.2.1) o que, provavelmente, promoveu a formação de pontes líquidas entre os sólidos, devido às forças de adesão entre as partículas que dificultam a deformação mecânica (MEDEIROS et al., 2002). Por outro lado, após 60 minutos sem alimentação de pasta, a umidade do produto diminui consideravelmente, o que dificultaria a formação de pontes líquidas, dado que o material estaria no estado vítreo e seria facilmente removido pelo atrito entre as partículas. Assim, um aumento da espessura deste material com baixo teor de umidade e as partículas (maior massa) facilitaria a sua remoção pelo atrito.

Para melhor visualizar os efeitos significativos das condições de secagem sobre a M_{SR} , retirada em três pontos diferentes do leite e 60' após o fim do processo de alimentação, foram obtidos modelos matemáticos codificados (Tabela 4.9) e as superfícies de resposta destes modelos estão apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7 para as amostras retiradas 60' após o início da alimentação e na Figura 4.8 para a amostra retirada 60' após o final da alimentação.

Tabela 4.9 Coeficientes de regressão para prever a M_{SR} retirada 60 minutos após o início do processo de secagem, em 3 pontos diferentes do leito, e 60 minutos após o final do processo de alimentação

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	60 minutos após fim da alimentação
Média	9,06*	9,14*	9,30*	1,38*
Temperatura	0,15 ^{ns}	1,18*	1,28*	0,73*
(Temperatura) ²	2,08*	1,09*	1,21*	0,12 ^{ns}
Vazão de ar	-0,32 ^{ns}	-0,53*	-0,79*	-0,32 ^{ns}
(Vazão de ar) ²	0,14 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,21 ^{ns}	-0,02 ^{ns}
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-0,70 ^{ns}	-0,42 ^{ns}	-0,72*	0,15 ^{ns}
(Razão vazão de jorro/vazão de ânulo) ²	0,10 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,44 ^{ns}
Vazão de pasta	0,90 ^{ns}	0,56*	0,56 ^{ns}	-1,00*
(Vazão de pasta) ²	-0,34 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	-0,41 ^{ns}	0,86*
Temperatura x Vazão de ar	-0,21 ^{ns}	0,01 ^{ns}	-0,40 ^{ns}	0,12 ^{ns}
Temperatura x Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	0,41 ^{ns}	-0,13 ^{ns}	-0,38 ^{ns}	-0,29 ^{ns}
Temperatura x Vazão de pasta	-0,60 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	-0,24 ^{ns}	-0,43 ^{ns}
Vazão de ar x Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-0,79 ^{ns}	-0,09 ^{ns}	0,29 ^{ns}	-0,12 ^{ns}
Vazão de ar x Vazão de pasta	0,83 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	0,13 ^{ns}
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo x Vazão de pasta	-0,39 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,23 ^{ns}

* Significativo ($p < 0,1$); ^{ns} Não significativo ($p > 0,1$).

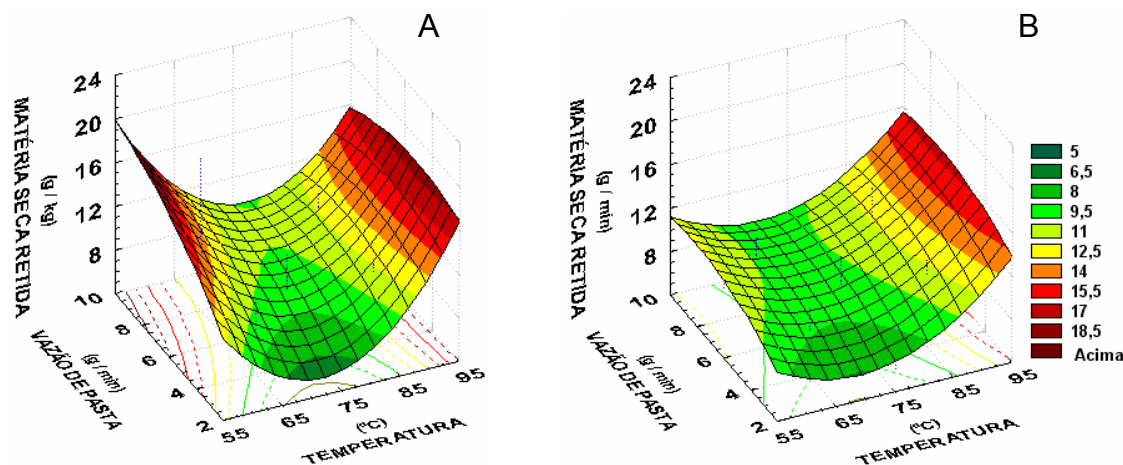


Figura 4.6 Superfícies de resposta para prever a M_{SR} nas partículas inertes retirada (A) na base do jorro e (B) na fonte do jorro.

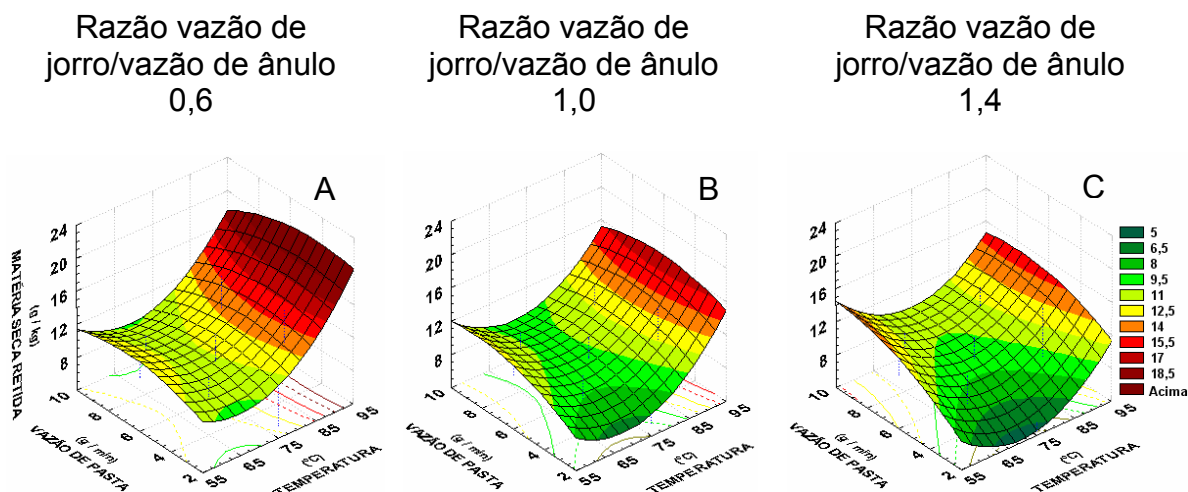


Figura 4.7 Superfícies de respostas para prever a M_{SR} retirada na região anular para (A) 0,6, (B) 1,0 e (C) 1,4 de razão vazão de jorro/vazão de ânulo.

Pelos modelos apresentados na Tabela 4.9, a quantidade média de matéria seca retida nos três pontos analisados foi superior a 9,0 g/kg de esferas. Observa-se pelas Figuras 4.6 e 4.7 que as partículas inertes retiradas nos três pontos do interior do leito, 60 minutos após o início do processo de secagem, apresentaram menores massas de matéria seca retida quando o processo foi realizado a 75 °C. Reduzindo-se a temperatura do ar de secagem para 55 °C observa-se um aumento na matéria seca retida ocasionado pela menor capacidade de secagem. O incremento da temperatura também faz com que a matéria seca aderida às partículas inertes aumente, principalmente a partir de 80 °C, quando a temperatura de desnaturação da ovalbumina é superada (CHRIST et al., 2005), chegando ao valor de 20 g de matéria seca por kg de partículas inertes na base do jorro, quando a vazão de pasta foi de 10 g/min combinada com a temperatura de 95 °C. Observa-se também o claro efeito positivo da vazão de pasta na retenção de matéria seca pelas partículas inertes, o que havia sido discutido anteriormente, devido à tendência de aglomeração do material.

Na região anular, o efeito da razão entre vazão de jorro e ânulo também exerceu importante influência sobre a retenção de matéria seca. Como pode ser observado na Figura 4.7, o aumento da razão vazão de jorro/vazão de ânulo levou à diminuição da matéria seca retida nas partículas inertes da região anular. Para

melhor avaliar o efeito desta variável independente sobre a massa de matéria seca retida pelas esferas inertes na região anular, este foi avaliado decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo. Os efeitos e o modelo matemático preditivo para a quantidade de matéria seca retida pelas esferas na região anular e os parâmetros estatísticos F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Efeitos das condições de secagem sobre M_{SR} na região anular e coeficientes de regressão para prever a M_{SR} retirada 60 minutos após o início da alimentação, bem como os parâmetros estatísticos do modelo

	Efeito	Coefficiente da regressão
Média	8,77	9,90
Temperatura	0,82 ^{ns}	-
(Temperatura) ²	5,35*	0,60
Velocidade do ar no jorro	-3,17*	-0,82
Velocidade do ar no ânulo	0,03 ^{ns}	-
Vazão de pasta	3,05*	0,60
F_{cal}/F_{tab}	-	4,12
F_{FA}/F_{tab}	-	0,15
R^2	-	0,68

* Significativo ($p < 0,1$); ^{ns} Não significativo ($p > 0,1$).

Os resultados mostram que o efeito negativo do aumento da razão vazão de jorro/vazão de ânulo é devido à velocidade de ar no jorro, indicando que maior agitação no interior do leito proporcionou menor retenção de matéria seca pelas partículas, inclusive na região anular.

Após 60 minutos do final do processo de alimentação, a média de M_{SR} caiu para 1,95 g/kg de esferas inertes. A superfície de resposta mostra menor retenção de matéria seca nas esferas quando a condição de secagem foi 55 °C de temperatura combinada com 7,0 g/min de vazão de pasta, em que praticamente não houve massa seca aderida às esferas inertes (Figura 4.8). O aumento da temperatura do ar de secagem, combinada com menores vazões de pasta, levou ao aumento da quantidade de massa seca retida pelas esferas, atingindo valores

superiores a 8 g/kg de esferas inertes quando a combinação de secagem foi de 95 °C e 2 g/min de temperatura e vazão de pasta, respectivamente. Os resultados obtidos podem estar associados a um maior grau de desnaturação da proteína quando submetida a condições mais severas de secagem.

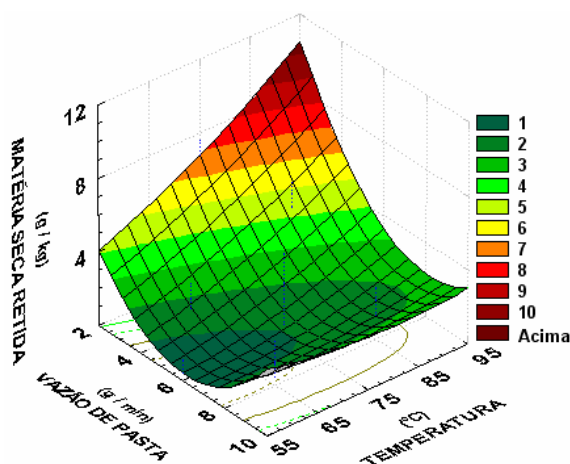


Figura 4.8 Superfície de resposta para prever a M_{SR} nas partículas inertes retiradas 60 minutos após o final do processo de alimentação.

4.3 Avaliação do processo e características do pó

A Tabela 4.11 apresenta os resultados das análises realizadas no pó obtido no ciclone (solubilidade, teores de umidade e proteína) e a eficiência de coleta de pó pelo ciclone.

Tabela 4.11 Solubilidade, teores de umidade e proteína do pó e eficiência de coleta de pó pelo ciclone

Ensaio	Teor de umidade (%b.s.)	Eficiência (%)	Teor de Proteína (%)	Solubilidade (%)
01	5,57	69,68	78,08	97,50
02	4,52	73,99	79,29	91,81
03	5,39	77,37	79,40	90,33
04	3,38	59,92	81,41	82,29
05	5,49	70,02	81,23	93,78
06	4,01	72,69	80,37	89,75
07	4,63	89,38	77,09	95,48
08	3,91	57,90	81,42	79,33
09	4,91	82,22	79,84	95,65
10	3,71	67,29	78,71	91,04
11	4,42	80,89	77,43	96,81
12	3,51	77,52	83,46	79,13
13	4,45	89,06	78,53	98,89
14	4,90	65,17	78,32	92,11
15	3,98	79,48	82,07	87,55
16	3,82	68,43	81,40	87,95
17	4,30	70,62	78,23	92,79
18	4,84	72,84	79,95	96,84
19	4,56	72,39	81,72	90,39
20	6,55	81,27	78,97	92,26
21	3,87	63,44	82,84	75,93
22	5,17	77,02	80,36	92,37
23	4,12	75,02	77,93	90,97
24	5,10	69,76	80,33	88,03
25	5,36	73,54	78,64	91,36
26	5,18	63,57	77,57	87,21
27	5,25	80,48	86,47	89,71

4.3.1 Efeito das condições de processo sobre a umidade do produto

A análise dos efeitos lineares das condições de secagem sobre o teor de umidade do produto obtido mostrou contribuição significativa da temperatura e da vazão de ar, sendo a estimativa destes efeitos apresentada na Figura 4.9. A temperatura e vazão de ar mostraram efeitos negativos, o que significa que o aumento destas variáveis independentes leva à diminuição do teor de umidade do pó.

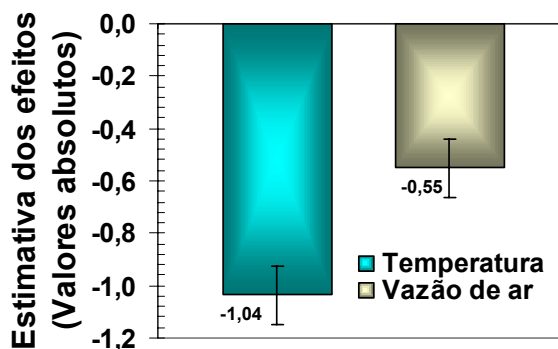


Figura 4.9 Estimativa dos efeitos lineares significativos das variáveis independentes temperatura e vazão total de ar sobre a resposta teor de umidade do produto em pó

A partir do planejamento experimental foram obtidos os coeficientes do modelo matemático codificado (Tabela 4.12), que descreve o comportamento do teor de umidade do pó obtido em função das condições de operação da secagem. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, e os valores obtidos de F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , também estão apresentados na Tabela 4.12, sendo as superfícies de resposta do modelo apresentadas na Figura 4.10.

Tabela 4.12 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para a estimativa do teor de umidade final do produto em pó e os parâmetros estatísticos do modelo

	Coeficiente
Média	4,63
Temperatura	-0,52
Vazão total de ar	-0,28
Temperatura x Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	0,20
Temperatura x Vazão de pasta	0,21
F_{cal}/F_{tab}	4,97
F_{FA}/F_{tab}	0,33
R^2	0,67

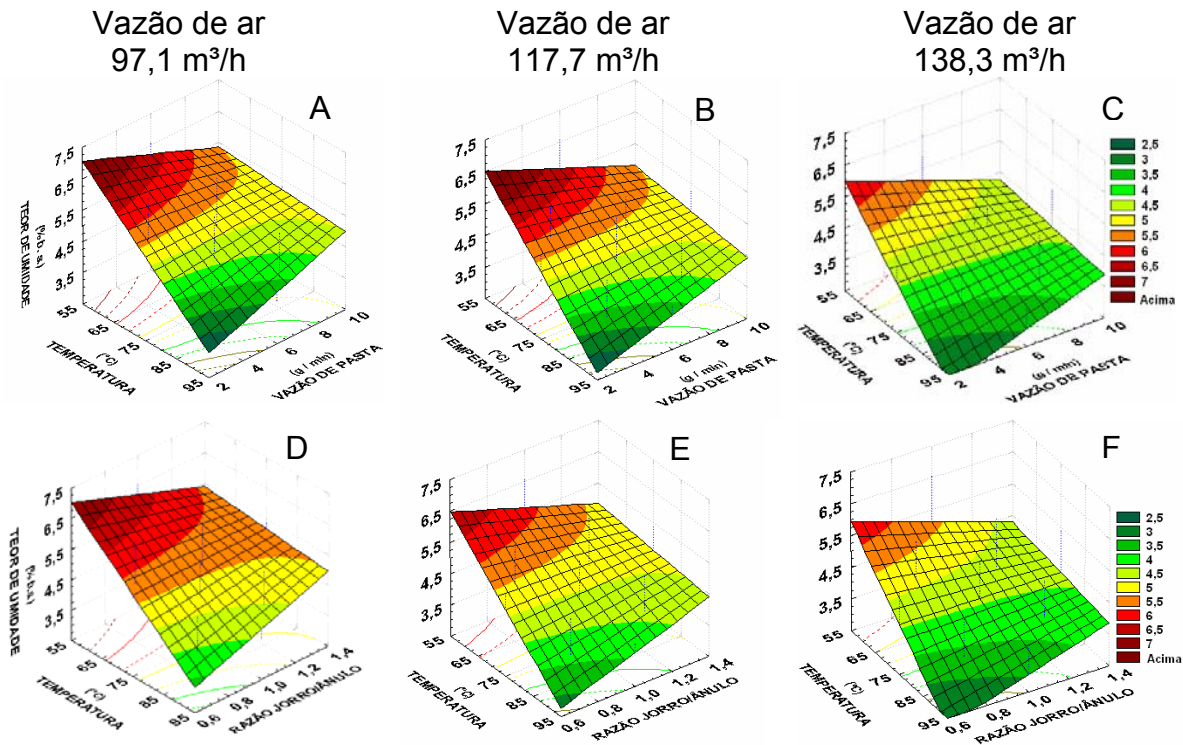


Figura 4.10 Superfícies de resposta do modelo para prever o teor de umidade do produto em pó, em função da temperatura e da vazão de pasta para (A) 97,1, (B) 117,7 e (C) 138,3 m³/h de vazão de ar, bem como da temperatura e razão vazão de jorro/vazão de ânuo para (D) 97,1, (E) 117,7 e (F) 138,3 m³/h de vazão de ar.

O teor de umidade final do produto foi afetado pelas condições do ar de secagem, sendo que a combinação extrema de temperatura (95 °C) e vazão de ar (138 m³/h) associada com o mínimo de vazão de pasta (2 g/min) e razão vazão de jorro/vazão de ânuo (0,6), levou a um produto com menor teor de umidade (inferior a 3,0%), como pode ser observado nas Figuras 4.10C e 4.10F. A diminuição dos valores de temperatura e vazão total do ar de secagem promoveram o aumento do teor de umidade do produto, sendo que as condições de secagem de 55°C de temperatura e 97 m³/h de vazão de ar combinadas com vazão de pasta e razão vazão de jorro/vazão de ânuo iguais a 2 g/min e 0,6, respectivamente, levaram a um produto com teor de umidade superior a 7,0%, como mostrado nas Figuras 4.10A e 4.10D. A redução da umidade final do material em temperaturas mais elevadas também foi verificada por Ferreira et al. (2002), que atribuíram ao fato de que, as taxas de secagem são maiores e a

umidade de equilíbrio do material tende a ser menor que a temperaturas mais baixas. A diminuição do teor de umidade a mais elevadas vazões de ar pode ser atribuída a um aumento da transferência de massa nestas condições, favorecendo também as taxas de secagem. Por outro lado, o aumento da umidade do pó, com elevadas vazões de pasta, poderia ser atribuído à tendência de saturação do leito que poderia levar ao colapso em condições extremas (CUNHA et al., 2005). No entanto, o efeito da diminuição do teor de umidade com a redução da razão vazão de jorro/vazão de ânulo é mais complexa e este efeito foi avaliado decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo, sendo seus efeitos significativos apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Efeitos lineares e de interação das condições de secagem sobre o teor de umidade do produto

	Efeito
Média	4,57
Temperatura	-1,13*
Velocidade do ar no jorro	-0,72*
Velocidade do ar no ânulo	-0,67*
Temperatura x Vazão de pasta	0,43*

* Significativo ($p < 0,1$).

Os coeficientes do modelo matemático para predição do comportamento do teor de umidade do produto obtido em pó, em função das condições de operação da secagem, são apresentados na Tabela 4.14. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, e os valores obtidos de F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , também estão apresentados na Tabela 4.14.

Os coeficientes lineares da velocidade do ar no jorro (-0,18) e no ânulo (-0,17) do modelo apresentado na Tabela 4.14, indicam que o teor de umidade decresce com o aumento das velocidades do ar no jorro e ânulo e vice-versa. Também é interessante ressaltar que ambas variáveis (velocidades de ar no jorro e ânulo) exercem efeito similar sobre a umidade do produto dentro do intervalo estudado. No entanto, a variável de processo que exerceu efeito mais importante sobre a umidade do produto foi a temperatura do ar de secagem.

Tabela 4.14 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para a estimativa do teor de umidade final do produto em pó e os parâmetros estatísticos do modelo

	Coeficiente
Média	4,65
Temperatura	-0,52
Velocidade do ar no jorro	-0,18
Velocidade do ar no ânulo	-0,17
Temperatura x vazão de pasta	0,21
F_{cal}/F_{tab}	4,15
F_{FA}/F_{tab}	0,38
R^2	0,63

4.3.2 Efeito das condições de processo sobre a eficiência de recuperação da matéria seca

A análise da eficiência de recuperação do produto em pó, imediatamente após o final da alimentação da pasta, considerando a relação entre a matéria seca alimentada e a coletada, mostrou que a temperatura e a vazão de alimentação de pasta exerceram efeitos significativos sobre este parâmetro (Figura 4.11).

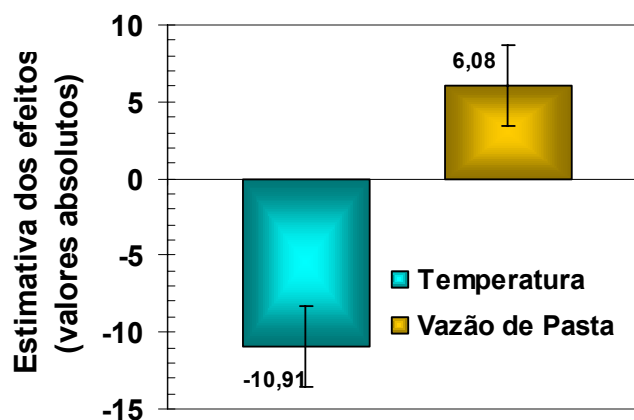


Figura 4.11 Estimativa dos efeitos das variáveis temperatura e vazão de pasta sobre a resposta eficiência de recuperação de pó.

Os resultados permitiram obter um modelo matemático codificado para descrever o comportamento da eficiência de recuperação em função das variáveis de operação, sendo este apresentado na Equação 24.

$$\hat{E}_r = 73,39 - 5,45 T + 3,04 Q_{pa} \quad (24)$$

A superfície de resposta deste modelo é apresentada na Figura 4.12. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, sendo obtidos os valores de 6,38 e 2,40 para F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , respectivamente, e R^2 de 0,57.

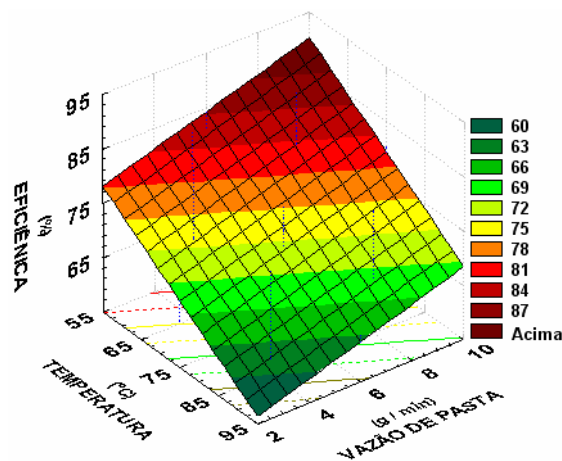


Figura 4.12 Superfície de resposta do modelo para prever a eficiência de recuperação de pó em função da temperatura do ar de secagem e da vazão de pasta.

A eficiência média de recuperação do pó pelo ciclone foi de 73,39%, resultado similar ao observado por Ferreira et al. (2002) que obtiveram em média 67% de eficiência na secagem de concentrado de feijão preto em um leito de jorro bidimensional, usando polipropileno como partículas inertes.

A superfície de resposta do modelo mostra que a condição de secagem com menor temperatura (55 °C) combinada com altas vazões de pasta (10,0 g/min), levou à melhor eficiência de recuperação (acima de 90%). Por outro lado, a secagem com alta temperatura (95 °C) combinada com baixa vazão de pasta (2,0 g/min), levou a um decréscimo da eficiência a valores inferiores a 60%. Ferreira et

al. (2002) observaram um aumento na eficiência de recuperação em função do aumento da temperatura de secagem, atribuindo tal fato a uma maior queda no teor de umidade do pó e um maior desprendimento deste das partículas inertes. Neste trabalho foi observado um decréscimo na eficiência de recuperação com o aumento da temperatura do ar de secagem. Este resultado foi atribuído ao fato de que quando a temperatura do ar de secagem é superior à temperatura de desnaturação das proteínas (CHRIST et al., 2005), a quantidade de matéria aderida às partículas aumenta (Figuras 4.6 a 4.8), devido à agregação destas macromoléculas com consequente diminuição da eficiência de recuperação de pó pelo ciclone. No entanto, este comportamento era esperado a temperaturas superiores a 75 °C, que corresponde ao ponto de desnaturação da ovalbumina, proteína presente em maior concentração, porém os resultados obtidos mostram que a desnaturação de conalbumina também influenciou a eficiência da coleta de pó.

Também foi observado um aumento na eficiência em função do aumento da vazão de pasta, provavelmente devido a um aumento da camada de pó formada sobre as partículas inertes favorecendo o desprendimento do material das partículas. Nestas condições também foram observadas as menores massas de matéria seca retida pelas partículas inertes 60' após o final da alimentação (Figura 4.8).

Na Figura 4.13 pode ser observado que a eficiência de recuperação do pó no ciclone decresce não linearmente com o aumento da quantidade de matéria seca retida pelas partículas inertes 60' após o final do processo de alimentação de pasta.

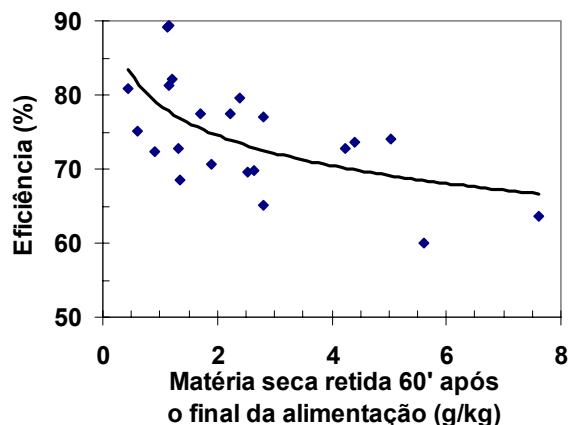


Figura 4.13 Correlação entre a eficiência de recuperação de pó e massa seca retida nas esferas 60' após o final do processo de alimentação de pasta.

4.3.3 Efeito das condições de processo sobre o teor de proteína

Não foram observados efeitos significativos ($p < 0,1$) das condições de secagem sobre o teor de proteína, sendo que a média dos valores foi de 80,04%.

4.3.4 Efeito das condições de processo sobre a cor do produto em pó

O albúmen em pó foi analisado quanto a sua cor, por meio de leitura direta em colorímetro, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Parâmetros de cor do albúmen em pó obtido por meio de secagem em leito de jorro fluidizado bidimensional

Ensaio	L*	a*	b*	Tom (H*)	Croma (C*)
01	92,23	-1,31	12,48	95,99	12,55
02	91,53	-1,53	15,32	95,70	15,40
03	92,56	-1,22	11,64	95,98	11,70
04	90,09	-1,36	11,67	96,65	11,75
05	89,74	-0,73	9,98	94,18	10,01
06	91,85	-1,62	12,92	97,15	13,02
07	91,76	-1,10	9,61	96,53	9,67
08	90,51	-1,40	11,26	97,09	11,35
09	90,69	-0,86	14,35	93,43	14,38

Tabela 4.15 Parâmetros de cor do albúmen em pó obtido por meio de secagem em leito de jorro fluidizado bidimensional

10	90,62	-1,46	13,31	96,26	13,39
11	91,59	-0,83	12,75	93,72	12,78
12	92,74	-1,43	10,05	98,10	10,15
13	91,85	-1,06	13,34	94,54	13,38
14	90,80	-1,05	12,95	94,64	12,99
15	90,46	-0,73	9,78	94,27	9,81
16	92,00	-1,15	10,62	96,18	10,68
17	91,62	-1,15	11,36	95,78	11,42
18	92,43	-1,27	12,46	95,82	12,52
19	90,93	-1,12	11,87	95,39	11,92
20	92,23	-0,99	12,20	94,64	12,24
21	91,20	-1,29	15,23	94,84	15,28
22	91,10	-1,04	12,50	94,76	12,54
23	90,40	-1,09	10,25	96,07	10,31
24	92,02	-1,34	12,23	96,25	12,30
25	92,23	-1,00	9,91	95,76	9,96
26	92,52	-1,42	10,49	97,71	10,59
27	91,49	-1,00	14,92	93,83	14,95

4.3.4.1 Índice de luminosidade (L*)

Não foram observados efeitos significativos ($p < 0,1$) das condições de secagem sobre o índice de luminosidade (L*) do albúmen. A média geral do valor de L* foi de 91,4 (0-100) e, de acordo com a Figura 2.3, a amostra pode ser caracterizada como sendo extremamente clara. Este valor foi similar a leituras realizadas em amostra de albúmen em pó comercial, que apresentou índice de luminosidade de 94,2, e a obtida por liofilização que mostrou índice de luminosidade de 91,8, indicando que as condições de processo estudadas se mostraram adequadas quanto a este parâmetro de qualidade avaliado, pois não implicaram em escurecimento da clara de ovo. Os resultados obtidos foram similares aos relatados por Hammershoj et al. (2004) na secagem de clara de ovo usando *spray dry*, quando obtiveram valor médio de 88 para o índice de luminosidade.

4.3.4.2 Ângulo de coloração ou tom (H^*)

A partir dos valores de a^* e b^* , obtidos por leitura direta, foi calculado o ângulo de coloração (H^*) por meio da Equação 1. A ANOVA mostrou que a temperatura, vazão de ar e vazão de pasta exerceram efeitos significativos ($p < 0,1$) sobre o ângulo de coloração, conforme apresentado na Figura 4.14.

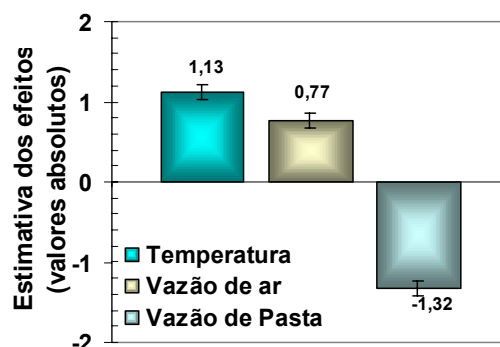


Figura 4.14 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura, vazão de ar e vazão de pasta sobre o ângulo de coloração do produto em pó.

Um modelo matemático para prever o ângulo de coloração (H^*) foi gerado, sendo os coeficientes e os parâmetros estatísticos do mesmo apresentados na Tabela 4.16. Para melhor visualização foram geradas superfícies de resposta a partir deste modelo, que estão apresentadas na Figura 4.15.

Tabela 4.16 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para prever o ângulo de coloração do produto em pó e os parâmetros estatísticos do modelo

	Coeficiente
Média	95,81
Temperatura	0,56
(Temperatura) ²	-0,23
Vazão de ar	0,39
Vazão de pasta	-0,66
Temperatura x Vazão de ar	0,33
F_{cal}/F_{tab}	3,57
F_{FA}/F_{tab}	1,34
R^2	0,65

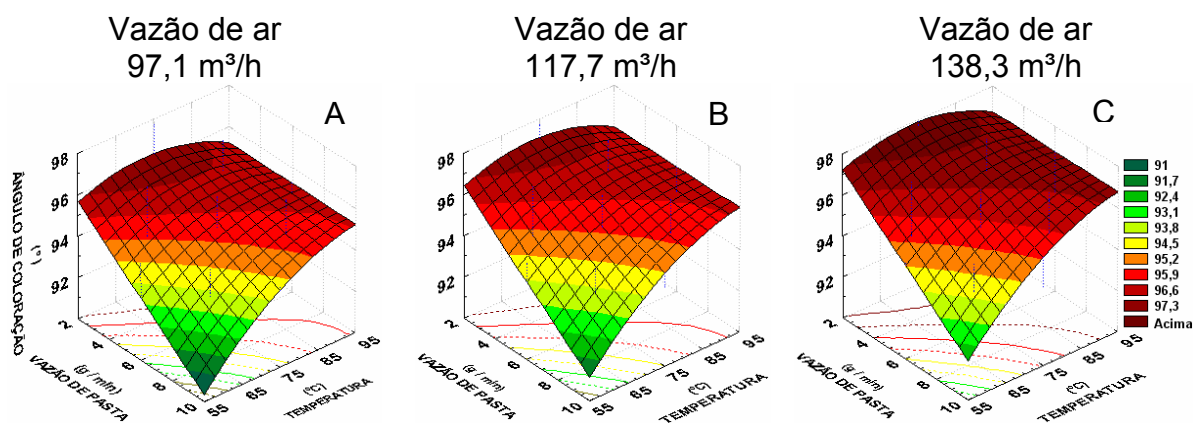


Figura 4.15 Superfícies de resposta para prever o ângulo de coloração do produto em pó em função da temperatura e da vazão de pasta para (A) 97,1, (B) 117,7 e (C) 138,3 m³/h de vazão total de ar.

De acordo com a Tabela 4.16, a média do modelo (95,8°) indica que a tonalidade predominante do albúmen em pó é o amarelo. Os menores valores para o ângulo de coloração foram observados quando a secagem ocorreu a temperaturas mais baixas (55 °C) juntamente com alta vazão de pasta (10 g/min) e baixa vazão total de ar (97,1m³/h), mostrando valores próximos a 90°, ou seja, predominância da cor amarela. Quando a temperatura do ar de secagem foi de 95 °C, o efeito da vazão de pasta foi atenuado, e a combinação com 138,3 m³/h de vazão total de ar, levou a valores do ângulo de coloração mais próximos de 98°, significando que a cor do produto começou a se afastar do amarelo, o que pode

ser visto como uma tendência de alteração da cor original da amostra (KWOK et al., 1999).

Para melhor avaliar o efeito da vazão total de ar sobre o ângulo de coloração, este foi avaliado decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo. Os efeitos e o modelo matemático preditivo para o ângulo de coloração e os parâmetros estatísticos F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} estão mostrados na Tabela 4.17 e na Figura 4.16 é apresentada a superfície de resposta obtida a partir do modelo.

Tabela 4.17 Efeitos das condições do processo de secagem e coeficientes de regressão do modelo para prever o ângulo de coloração do pó e os parâmetros estatísticos do modelo

	Efeito	Coeficiente da regressão
Média	95,72	95,78
Temperatura	1,21	0,58
(Temperatura) ²	-0,41	-0,23
Velocidade do ar no jorro	0,67	0,20
Velocidade do ar no ânulo	1,10	0,28
Vazão de pasta	-1,24	-0,66
Temperatura x Velocidade do ar no ânulo	0,61	0,15
Temperatura x Vazão de pasta	0,66	0,33
F_{cal}/F_{tab}	-	2,66
F_{FA}/F_{tab}	-	1,40
R^2	-	0,67

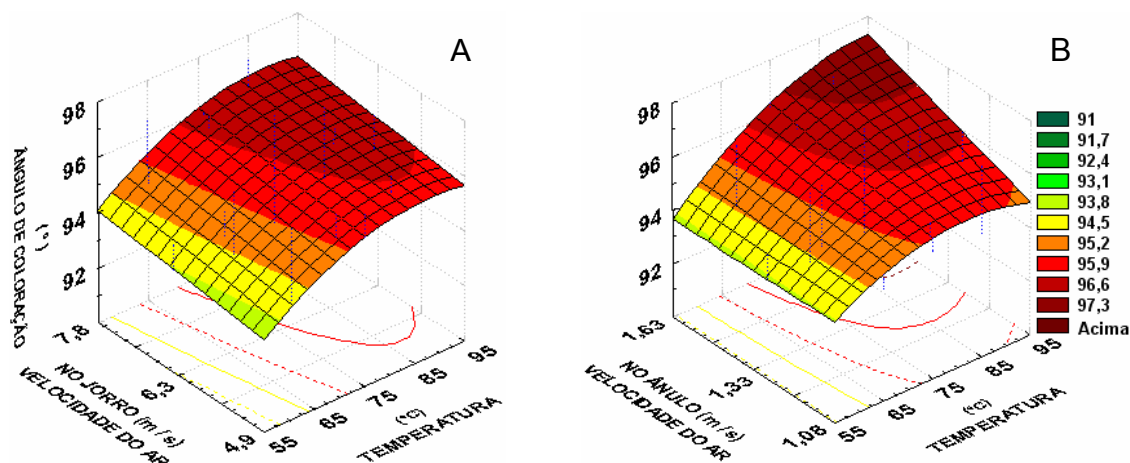


Figura 4.16 Superfícies de resposta para prever o ângulo de coloração do produto em pó em função da temperatura e da velocidade do ar (A) no jorro e (B) no ânulo.

Quando as condições de secagem são de baixa temperatura (55 °C), a coloração fica mais próxima de 90° e é pouco afetada pelas velocidades do ar no jorro e no ânulo. A influência destas velocidades é mais acentuada quando a temperatura do ar de secagem é de 95 °C, mostrando um aumento do ângulo de coloração em função do incremento destas velocidades do ar. Observa-se que a velocidade do ar no ânulo promoveu um efeito positivo mais pronunciado sobre o ângulo de tom que a velocidade do ar no jorro. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que as condições que conduzem a maiores taxas de secagem levaram a uma mais pronunciada alteração de cor.

É interessante observar que o ângulo de coloração do pó mostrou boa correlação com a eficiência de recuperação e o teor de umidade (Figura 4.17), em que foram observados os valores mais próximos a 90° quando a eficiência de recuperação e o teor de umidade do produto eram maiores. Assim, condições de processo que levaram a uma maior eficiência de recuperação e maior umidade do pó foram mais favoráveis à menor degradação do ângulo de tom.

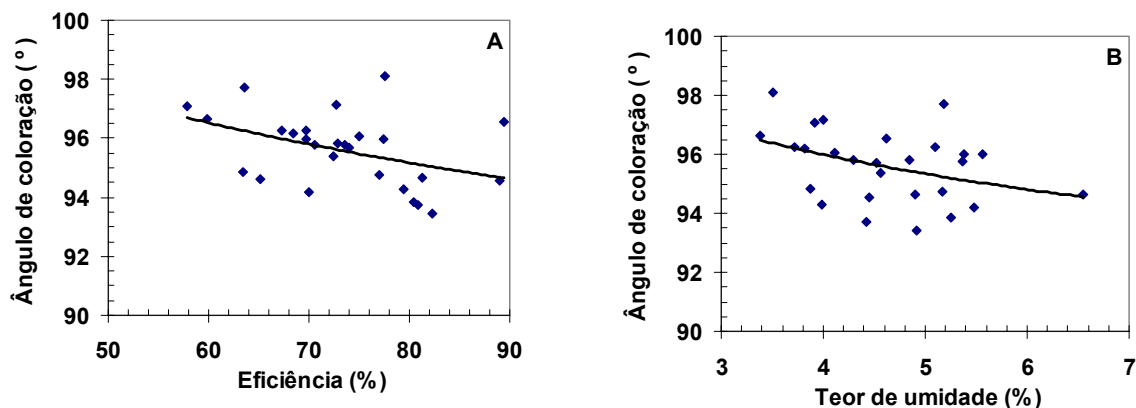


Figura 4.17 Correlação entre o ângulo de coloração do pó e (A) a eficiência de recuperação de massa seca e (B) o teor de umidade do pó.

4.3.4.3 Índice de croma (C^*)

Todas as variáveis de processo exerceram efeitos significativos lineares no índice de croma (C^*) ($p < 0,1$), conforme apresentado na Figura 4.18.

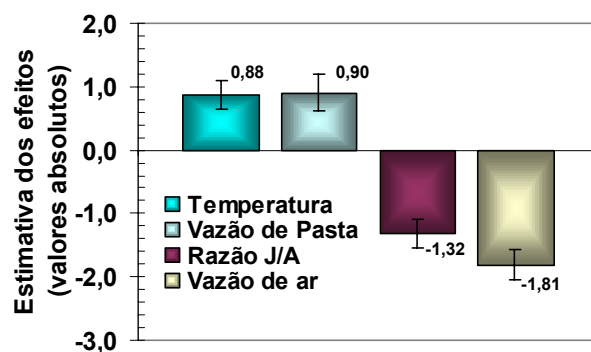


Figura 4.18 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura, vazão de ar, vazão de pasta e da razão vazão de jorro/vazão de anulo sobre o índice de croma.

Um modelo matemático para prever o índice de croma foi obtido e para melhor visualização do mesmo foram geradas superfícies de resposta. Os coeficientes são apresentados na Tabela 4.18 sendo os parâmetros estatísticos 4,07 e 0,38 para F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , respectivamente, e R^2 de 0,72. As superfícies de resposta do modelo são mostradas na Figura 4.19.

Tabela 4.18 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever o índice de croma do pó coletado

	Coeficiente
Média	11,70
Temperatura	0,44
(Temperatura) ²	0,46
Vazão de ar	-0,90
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	-0,66
Vazão de pasta	0,45
Temperatura x Vazão de pasta	-0,67

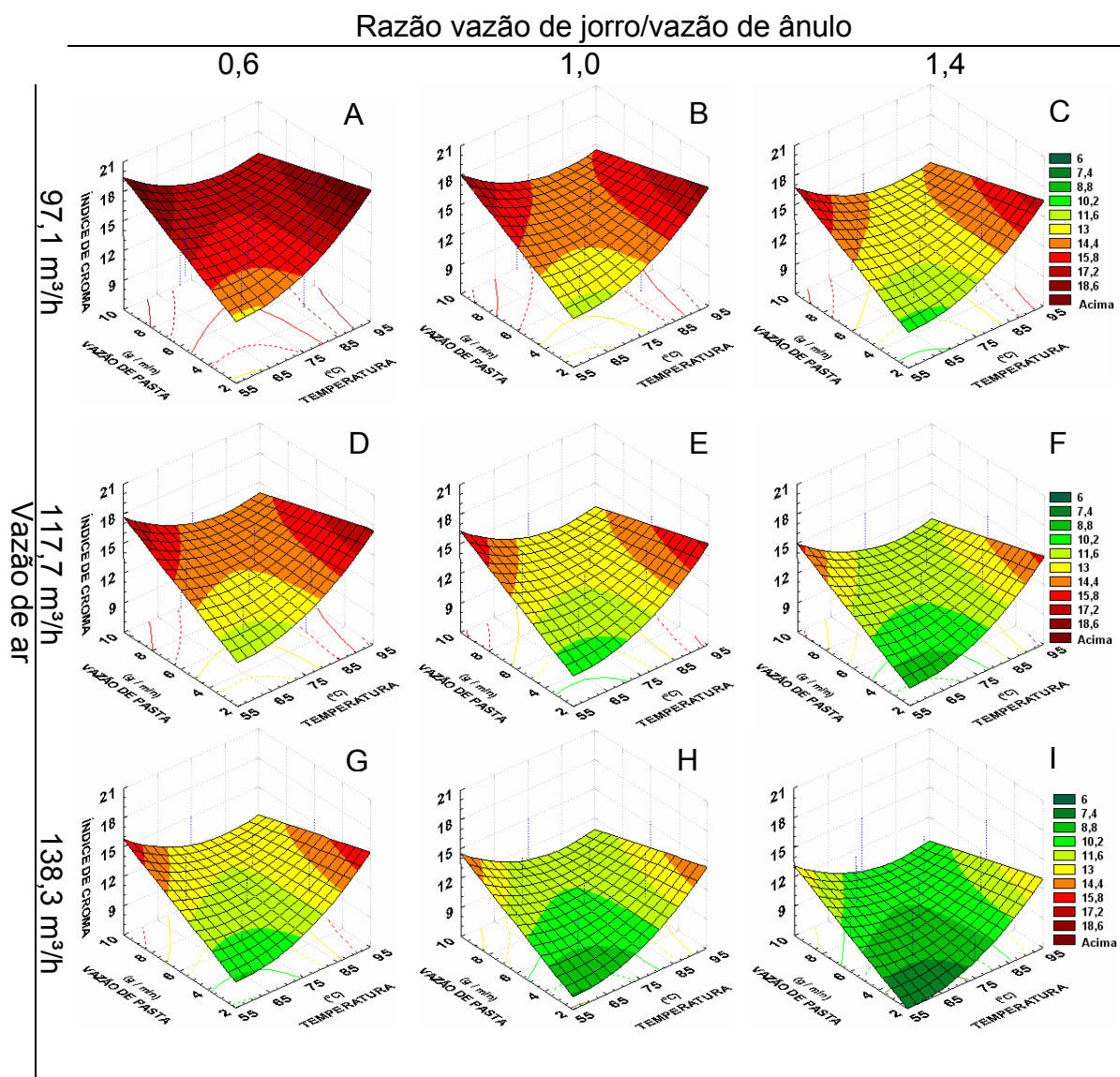


Figura 4.19 Superfícies de resposta para prever o índice de croma do produto em pó em função da temperatura e da vazão de pasta para diferentes combinações de vazão de ar e razão vazão de jorro/vazão de ânulo.

A média do modelo (11,7) indica que a amostra apresentou croma pouco intenso. Os maiores valores para o croma foram observados quando a secagem ocorreu a temperaturas mais baixas (55 °C) combinada com alta vazão de pasta (10,0 g/min), baixa vazão de ar (97,1 m³/h) e menor razão vazão de jorro/vazão de ânulo (0,6), sendo observados valores próximos de 19. A cromaticidade mais intensa mostrada nestas condições de secagem pode ser consequência da ocorrência de reação de Maillard ou outras reações que levem a intensificação da cor, devido à exposição em temperaturas mais elevadas por maior tempo, (KWOK et al., 1999). Quando a temperatura do ar de secagem foi de 55 °C combinada com baixa vazão de pasta (2,0 g/min), alta vazão total de ar (138,3 m³/h) e maior razão vazão de jorro/vazão de ânulo (1,4), o índice de croma foi menos intenso, próximo de 6,0. Estas condições mais brandas de secagem levaram a menor alteração de cor.

Para melhor avaliar os efeitos da vazão total de ar e da razão vazão de jorro/vazão de ânulo sobre o índice de croma, este foi avaliado decompondo-se estas variáveis em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo. Os efeitos significativos sobre o índice de croma, bem como o modelo matemático preditivo e seus parâmetros estatísticos F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} estão apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 Efeitos das condições do processo de secagem, coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo para prever o índice de croma do pó

	Efeito	Coeficiente
Média	12,07	11,88
(Temperatura) ²	0,84	0,48
Velocidade do ar no jorro	-3,62	-0,90
Vazão de pasta	0,77	0,45
Temperatura x Velocidade do ar no ânulo	-1,49	-0,41
Temperatura x Vazão de pasta	-1,34	-0,67
F_{cal}/F_{tab}	-	3,66
F_{FA}/F_{tab}	-	0,19
R^2	-	0,70

Na Figura 4.20 é apresentada a superfície de resposta correspondente ao modelo preditivo do croma da clara de ovo seca no leito de jorro fluidizado bidimensional. É possível observar pela Figura 4.20 o decréscimo no índice de croma em função do aumento da velocidade do ar no jorro. Por outro lado, a velocidade do ar no ânulo não exerceu forte influência sobre o índice de croma, mostrando que somente as condições do ar no jorro exerceram influência sobre este parâmetro de cor. Também, de acordo com o modelo apresentado na Tabela 4.19, a vazão de pasta exerceu efeito positivo e portanto, a secagem com maiores vazões de pasta levaram a amostras com croma mais intenso.

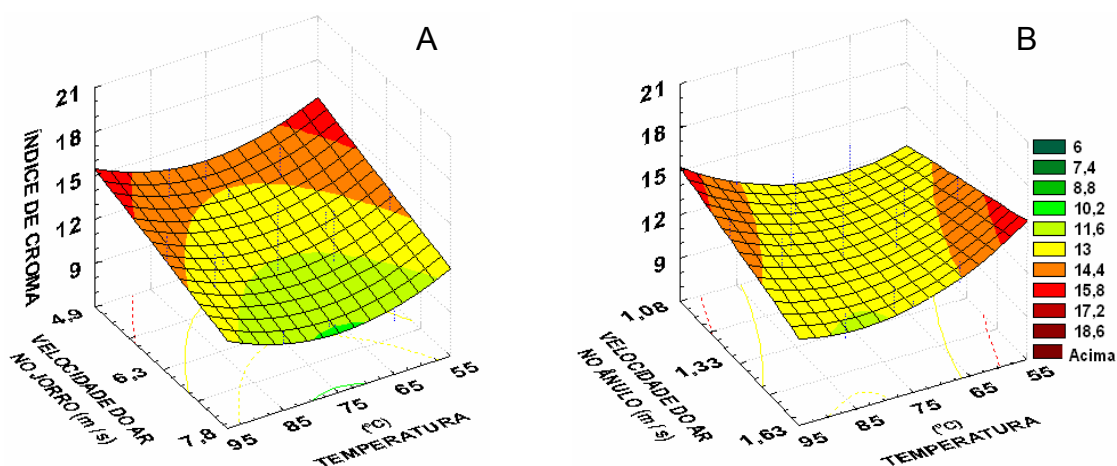


Figura 4.20 Superfícies de resposta para prever o índice de croma do produto em pó em função da temperatura e da velocidade do ar (A) no jorro e (B) no ânulo.

A correlação entre o índice de croma e o ângulo de coloração é apresentada na Figura 4.21, sendo o croma mais intenso para ângulos de coloração próximos a 90° e diminuindo conforme o ângulo de coloração aumenta. Assim, essa correlação mostra que as condições de secagem onde obteve-se os mais altos índices de croma do pó da clara de ovo seriam aquelas que também levam a tonalidade mais próximo do amarelo (ângulo de coloração mais próximo de 90°).

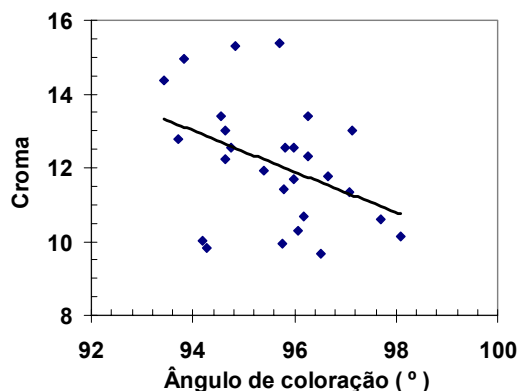


Figura 4.21 Correlação entre o índice de croma e o ângulo de coloração do pó.

4.4 Características da clara de ovo reidratada

4.4.1 Solubilidade protéica em água

4.4.1.1 Efeito do pH

Com o objetivo de verificar a melhor faixa de pH para solubilizar as proteínas da clara de ovo em água, esta propriedade foi estudada em amostra obtida no ensaio 18 (ponto central), no intervalo de pHs entre 3,0 e 9,2. A partir da análise de médias, em um nível de significância de 90%, foram encontradas diferenças significativas entre os valores de solubilidade protéica obtidos nos diferentes pHs estudados (Figura 4.22).

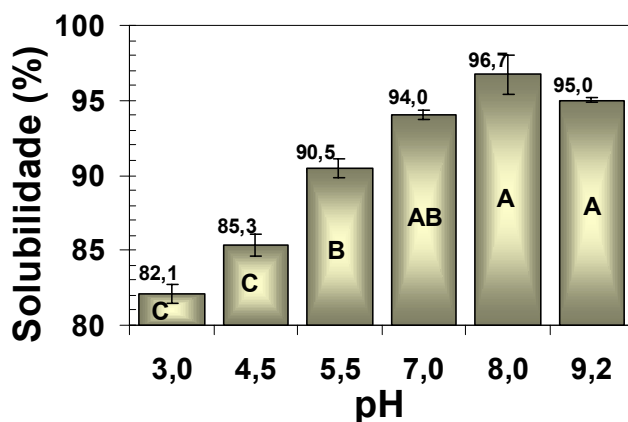


Figura 4.22 Teor de proteínas solúveis em solução aquosa a diferentes pHs. Médias seguidas pela mesma letra são estatisticamente iguais ($p > 0,1$).

O maior teor de proteínas solúveis foi de 96,7%, o qual foi obtido em pH igual a 8,0. A diminuição do pH fez com que a solubilidade diminuísse, atingindo 82,1% quando o pH foi de 3,0. Este decréscimo na solubilidade da proteína em função da diminuição do pH, deve-se à aproximação do seu ponto isoelétrico (pI), que para a ovalbumina é 4,5 (MINE, 1995). Diferenças na solubilidade do albúmen também foram encontradas por Morr et al. (1985), que obtiveram valores de 96 e 97% em pH 3,0 e 7,0, respectivamente. Para a proteína concentrada de soro de leite, estes mesmos autores chegaram a valores mais amplos, sendo 85 e 91,4% para os pHs 3,0 e 7,0. A partir dos resultados obtidos optou-se por analisar os efeitos das condições de secagem sobre a solubilidade em sistemas aquosos a pH 8,0.

4.4.1.2 Efeito das condições de secagem

Os efeitos das condições de secagem sobre a solubilidade protéica em água foram verificados em pH 8,0, conforme mencionado na seção 4.4.1.1. A análise estatística mostrou que a temperatura e a vazão de ar exerceram efeitos significativos ($p < 0,1$) sobre a solubilidade da clara, conforme apresentado na Figura 4.23.

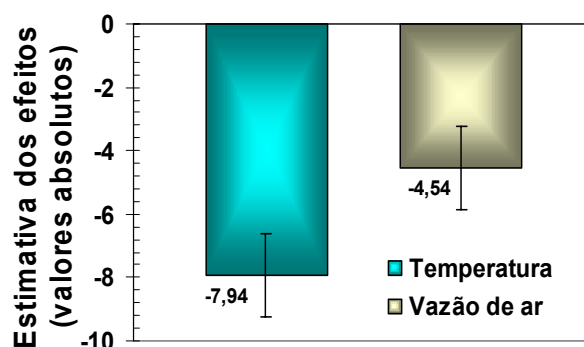


Figura 4.23 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura e vazão de ar sobre a solubilidade protéica em água do albúmen em pó obtido em leite de jorro fluidizado.

Foi gerado um modelo matemático para prever a solubilidade protéica do albúmen em pó em solução aquosa como função da temperatura e vazão de ar, sendo os coeficientes e os parâmetros estatísticos do mesmo apresentados na Tabela 4.20. Para melhor visualização deste modelo foi gerada uma superfície de resposta, que está apresentada na Figura 4.24.

Tabela 4.20 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever o teor de solubilidade das proteínas em água (pH 8,0).

	Coeficiente
Média	91,75
Temperatura	-3,97
(Temperatura) ²	-1,66
Vazão de ar	-2,27
F_{cal}/F_{tab}	5,41
F_{FA}/F_{tab}	0,06
R^2	0,68

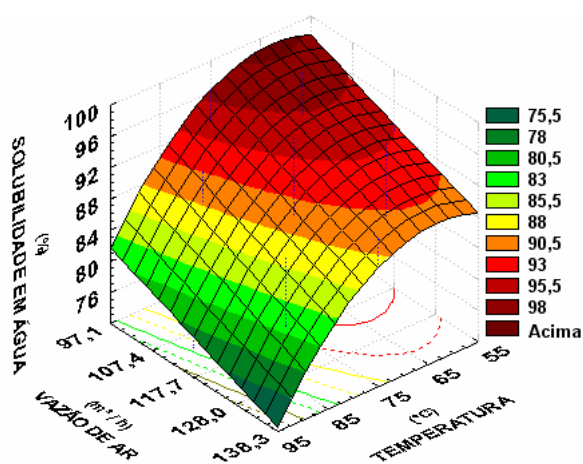


Figura 4.24 Superfície de resposta para prever o teor de solubilidade protéica em solução aquosa em função da temperatura e da vazão do ar de secagem.

Os mais altos índices de solubilidade protéica foram observados quando a secagem foi conduzida com temperatura inferior a 65 °C e vazão de ar de 97,1 m³/h, alcançando-se 98,6% de solubilidade. Os aumentos da temperatura e vazão de ar levaram aos menores valores de solubilidade, atingindo-se o teor de 72,6%

quando as condições de secagem foram temperatura de 95 °C e vazão de ar de 138,3 m³/h.

A diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura pode ser atribuído à desnaturação parcial das proteínas provocada pela temperatura do ar de secagem. Segundo Kutsakova (2004), a temperatura de secagem do produto para materiais termo-sensíveis, como os derivados de ovos, deve ser inferior a 67 °C para que a solubilidade não seja inferior a 85%. Valores mais elevados de insolubilidade dão uma indicação prática da “desnaturação-agregação” protéica causada pela maior severidade do processo de secagem (CHEFTEL et al., 1989). No entanto, o fato do aumento da vazão do ar de secagem também levar a uma diminuição da solubilidade é um indício de que o aumento da taxa de agitação das partículas inertes também altera o grau de desnaturação protéica, uma vez que aumenta as tensões e colisões entre as partículas inertes (cisalhamento e extensional) provocando maior “desdobramento” destas macromoléculas .

O efeito da vazão de ar foi avaliado decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo. Neste caso, os efeitos significativos foram da temperatura linear ($-8,39 \pm 1,72$), temperatura quadrática ($-4,03 \pm 1,74$) e da velocidade do ar no ânulo ($-6,26 \pm 2,65$). O modelo matemático preditivo para a solubilidade protéica é apresentado na Equação 25, sendo os parâmetros estatísticos iguais a 4,11 para F_{cal}/F_{tab} , 0,07 para o F_{FA}/F_{tab} e 0,62 para R^2 . Na Figura 4.25 é apresentada a superfície de resposta obtida a partir do modelo preditivo.

$$\hat{S} = 91,67 - 3,97 T - 1,69 T^2 - 1,33 V_a \quad (25)$$

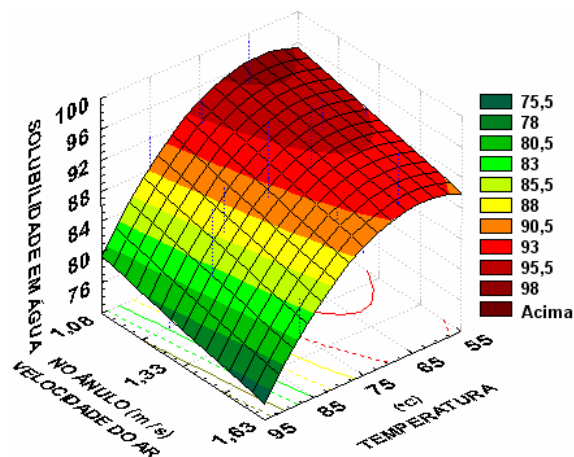


Figura 4.25 Superfície de resposta para prever o teor de solubilidade protéica em solução aquosa em função da temperatura e da velocidade do ar de secagem no ânulo.

A comparação entre os modelos apresentados na Tabela 4.20 e Equação 25 bem como entre as Figuras 4.24 e 4.25 mostra que o efeito da vazão de ar sobre a solubilidade protéica é governada principalmente pela velocidade de ar de ânulo. Assim, o aumento das taxas de secagem no ânulo levaria a uma maior desnaturação protéica. Isto poderia ser atribuído ao fato de que o produto estaria mais seco (ou submetido a maior tempo de secagem) quando passasse pelo ânulo, propiciando condições mais adequadas à desnaturação.

A solubilidade protéica em solução aquosa foi observada em função do teor de umidade, eficiência de recuperação do pó, ângulo de coloração e matéria seca retida 60' após o final da alimentação, de maneira a avaliar se os resultados obtidos tinham alguma correlação com estas variáveis (Figura 4.26).

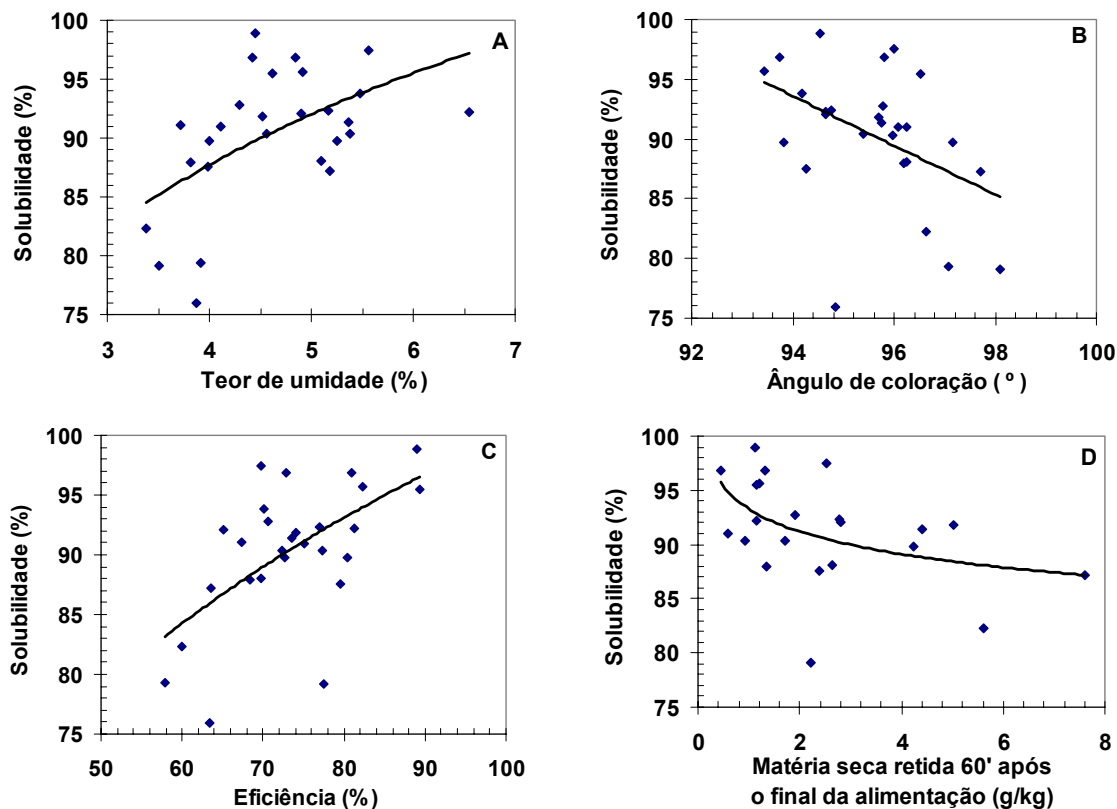


Figura 4.26 Correlação entre a solubilidade protéica e (A) teor de umidade do pó, (B) ângulo de coloração do pó, (C) eficiência de recuperação de massa seca e (D) matéria seca retida 60' após o final da alimentação.

A Figura 4.26 mostra que quando foi obtido produto com maior grau de solubilidade, este também apresentava teor de umidade mais elevado e ângulo de coloração mais próximo de 90°. Também foi verificado que o produto apresentou maior solubilidade quando foram obtidos os melhores índices de eficiência na recuperação de pó no ciclone e as menores taxas de retenção de matéria seca nas esferas, indicando que em condições de menor severidade do processo de secagem, o produto obtido seria de melhor qualidade.

4.4.2 Cor do albúmen em pó dissolvido em água

As soluções de albúmen, em pH 8,0, foram analisadas quanto a cor por meio de leitura direta em colorímetro no modo transmitância, sendo os resultados

apresentados na Tabela 4.21 em função das diferentes condições de secagem utilizadas.

Tabela 4.21 Cor das soluções de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado e dissolvidos em água destilada (pH 8,0)

Ensaio	L*	a*	b*	Tom (H*)	Croma (C*)
01	63,51	6,85	50,54	82,28	51,00
02	42,83	13,01	47,63	74,72	49,37
03	73,79	3,78	53,32	85,94	53,45
04	50,60	13,65	53,27	75,63	54,99
05	71,52	7,06	52,59	82,35	53,06
06	44,81	12,37	46,73	75,17	48,34
07	67,77	6,23	50,44	82,96	50,82
08	42,72	14,66	48,63	73,22	50,79
09	73,63	4,80	54,17	84,94	54,38
10	47,31	12,72	49,10	75,48	50,72
11	80,32	2,39	53,62	87,45	53,67
12	56,63	9,52	50,72	79,37	51,61
13	75,42	3,07	50,84	86,54	50,93
14	51,64	12,72	51,24	76,06	52,80
15	74,40	7,25	53,20	82,24	53,69
16	66,57	7,89	49,91	81,02	50,53
17	73,86	4,91	50,95	84,50	51,19
18	70,81	5,44	53,23	84,16	53,51
19	76,15	4,76	54,97	85,05	55,18
20	71,56	4,63	55,31	85,21	55,50
21	44,12	14,36	50,41	74,10	52,42
22	64,46	7,68	52,05	81,61	52,61
23	72,91	5,47	54,13	84,23	54,41
24	67,05	6,26	51,37	83,05	51,75
25	73,70	5,44	54,48	84,30	54,75
26	77,36	2,57	51,07	87,12	51,13
27	71,06	4,87	52,67	84,72	52,89

4.4.2.1 Índice de luminosidade (L*)

A análise estatística mostrou que a temperatura, a vazão de ar e a vazão de pasta exerceram efeitos significativos sobre os valores de luminosidade das soluções de clara reidratada, o que pode ser observado na Figura 4.27.

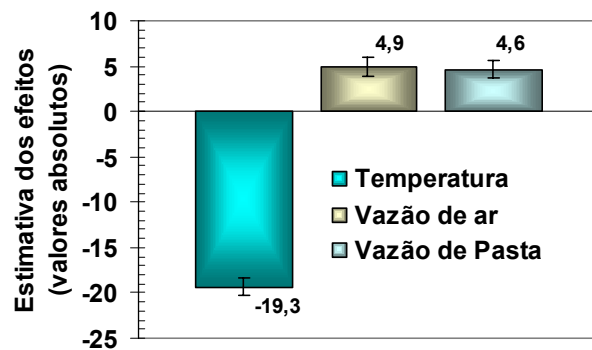


Figura 4.27 Estimativa dos efeitos lineares da temperatura, vazão de ar e vazão de pasta sobre a luminosidade (L^*) de soluções de albúmen em pó dissolvido em água.

Um modelo matemático para prever o índice de luminosidade (L^*) foi gerado sendo os coeficientes e os parâmetros estatísticos do mesmo apresentados na Tabela 4.22. Para melhor visualização foi gerada a superfície de resposta, obtida a partir deste modelo, que está apresentada na Figura 4.28.

Tabela 4.22 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever a luminosidade do produto reidratado

	Coeficiente
Média	69,93
Temperatura	-9,67
(Temperatura) ²	-4,30
Vazão de ar	2,46
(Vazão de ar) ²	-1,59
Vazão de pasta	2,32
F_{cal}/F_{tab}	7,03
F_{FA}/F_{tab}	0,64
R^2	0,78

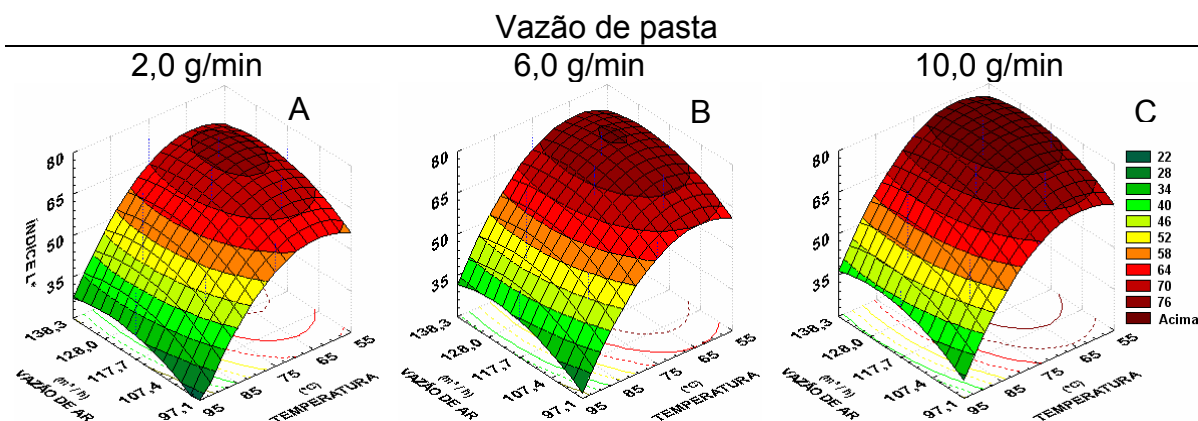


Figura 4.28 Superfícies de resposta para prever o índice de luminosidade (L^*) de albúmen em pó reidratado em função da temperatura e da vazão do ar de secagem para (A) 2,0, (B) 6,0 e (C) 10,0 g/min de vazão de pasta.

A temperatura apresentou forte efeito sobre o índice de luminosidade das soluções de albúmen, sendo constatados valores inferiores a 20 ou maior escurecimento da amostra, quando as condições de secagem foram de alta temperatura (95 °C), baixa vazão de ar (97,1 m³/h) e menor vazão de pasta (2,0 g/min). A solução mostrou ser mais clara quando as condições de secagem foram de menor temperatura (inferior a 65 °C), maiores vazões do ar de secagem (superior a 128,0 m³/h) e de pasta (10,0 g/min), verificando-se valores acima de 80.

O índice de luminosidade das soluções diluídas (valor médio~ 70) foi menor quando comparado com o obtido para o pó, em que a média foi de 91,4. Tal fato pode ser atribuído que quando da diluição do pó em água há um aumento no índice de croma da solução em relação ao pó seco, refletindo-se em uma cor mais intensa ou concentrada (HILL et al., 1997; GONNET, 1998).

O efeito da vazão de ar foi avaliado decompondo-se a vazão total de ar em valores codificados de velocidades do ar no jorro e ânulo, sendo que neste caso os efeitos lineares significativos estão apresentados na Figura 4.29. O modelo matemático preditivo para o índice de luminosidade é apresentado na Tabela 4.23 sendo os parâmetros estatísticos 7,26 e 0,62 para F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab}

respectivamente, com R^2 igual a 0,79. Na Figura 4.30 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas a partir do modelo.

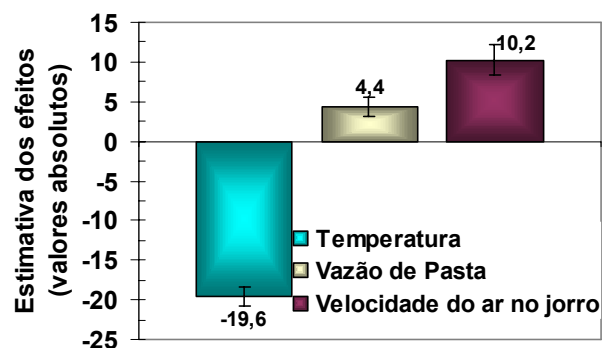


Figura 4.29 Estimativa dos efeitos lineares significativos ($p < 0,1$) das condições de secagem em leito de jorro fluidizado sobre o índice de luminosidade (L^*) de albúmen em pó reidratado.

Tabela 4.23 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para prever o índice de luminosidade (L^*) de albúmen reidratado

	Coeficiente
Média	70,09
Temperatura	-9,67
(Temperatura) ²	-4,45
Velocidade do ar no jorro	2,61
(Velocidade do ar no jorro) ²	-1,54
Vazão de pasta	2,32

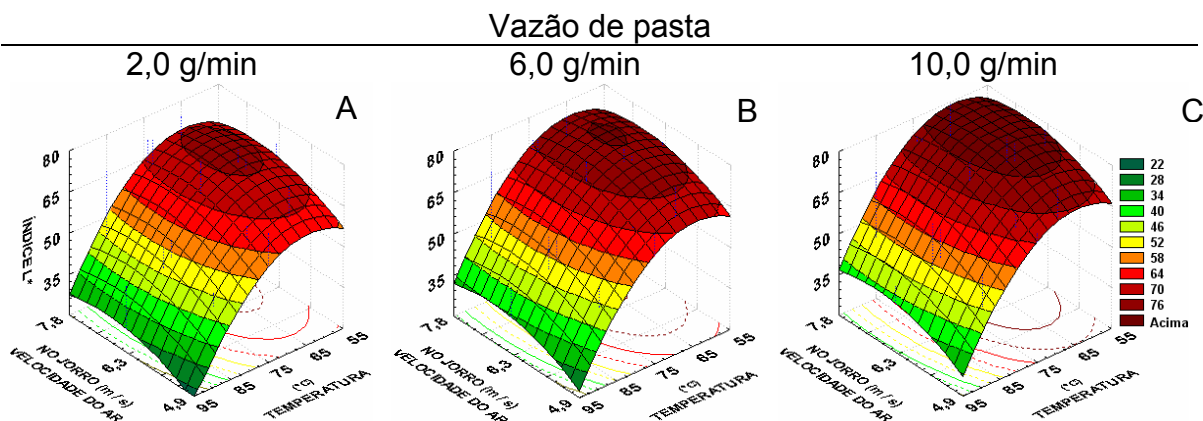


Figura 4.30 Superfícies de resposta para prever o índice de luminosidade (L^*) de albúmen reidratado em função da temperatura e da velocidade do ar de secagem no jorro para (A) 2,0, (B) 6,0 e (C) 10,0 g/min de vazão de pasta.

Observa-se pelos modelos das Tabelas 4.22 e 4.23 e pelas superfícies de resposta das Figuras 4.28 e 4.30, que o efeito da vazão de ar é devido à velocidade do ar no jorro. No entanto, no intervalo de velocidades estudado, o efeito da velocidade do ar no jorro foi muito menor que o da temperatura de secagem, mostrando que este último é o principal parâmetro responsável pelo escurecimento do produto.

O efeito da temperatura tornou-se mais acentuado quando a temperatura do ar de secagem foi superior a 75 °C, observando-se forte decréscimo no índice de luminosidade. Maiores valores do índice de luminosidade também foram observados quando a secagem foi efetuada com maior vazão de pasta, concluindo-se que condições de secagem com menores taxas, favoreceram a formação de soluções com maior índice de luminosidade.

4.4.2.2 Ângulo de coloração ou tom (H*)

A análise estatística mostrou que somente a temperatura do ar de secagem exerceu efeito significativo ($p < 0,1$) sobre o ângulo de coloração (H*), sendo seu efeito linear estimado em $-7,19 \pm 1,15$ (valores absolutos).

Um modelo matemático para prever o ângulo de coloração do albúmen reidratado foi gerado e este é apresentado na Equação 26. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, sendo obtido valor de 11,0 para F_{cal}/F_{tab} e 3,7 para F_{FA}/F_{tab} , com R^2 de 0,70. Na Figura 4.31 são apresentados os valores experimentais de H* em função da temperatura do ar de secagem e o ajuste fornecido pelo modelo.

$$\hat{H}^* = 82,81 - 3,59 T - 1,35 T^2 \quad (26)$$

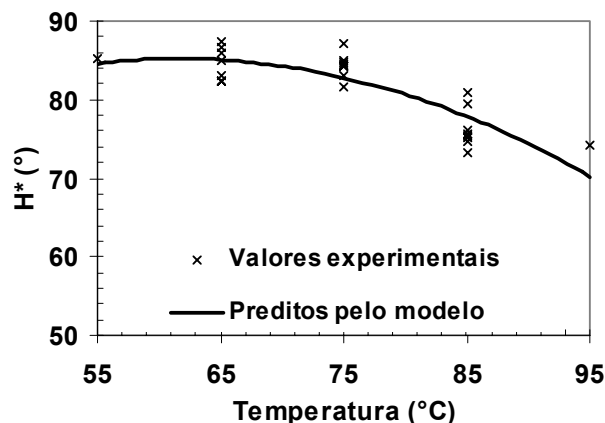


Figura 4.31 Valores experimentais e preditos pelo modelo para o ângulo de coloração do albúmen reidratado, obtido em diferentes temperaturas de secagem.

De acordo com a Equação 26, a média do modelo ($82,8^\circ$) indica que a tonalidade predominante da solução de albúmen em pó dissolvido em água é o amarelo (90°). Os maiores valores para o ângulo de coloração foram observados quando a secagem ocorreu a temperaturas mais baixas ($<65^\circ\text{C}$), obtendo-se valores próximos a 85° ou coloração mais intensa que a média. Quando a temperatura do ar de secagem foi de 95°C , os valores do ângulo de coloração ficaram próximos de 65° , significando que a cor do produto passou a apresentar menor intensidade de coloração amarela e maior de vermelha, podendo isto ser visto como uma tendência de escurecimento da solução. A cor do albúmen em pó que mostrou ângulo de tom acima de 90° , ou seja, predominância do amarelo com inclinação para o verde, após a sua diluição passou a apresentar em média valores inferiores a 90° (amarelo tendendo a vermelho).

A correlação entre o ângulo de coloração do produto em pó e do albúmen reidratado é apresentada na Figura 4.32, sendo possível observar uma relação diretamente proporcional entre os dois valores. No entanto, os valores do ângulo de coloração do pó são mais elevados que da solução.

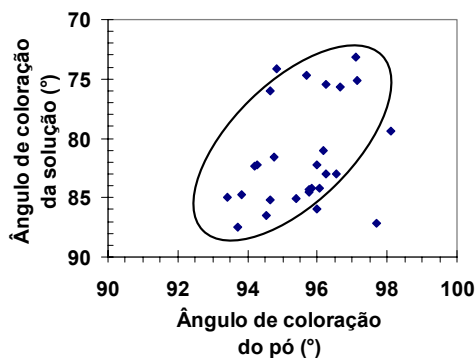


Figura 4.32 Correlação entre o ângulo de coloração apresentado pela solução de albúmen e pelo produto em pó.

4.4.3 Índice croma (C^*)

Pela análise estatística foi observado que somente a temperatura do ar de secagem exerceu efeito significativo ($p < 0,1$) sobre o índice de croma (C^*) do albúmen reidratado, sendo seu efeito linear estimado em $-1,5 \pm 0,82$.

O modelo matemático linear gerado para prever o índice de croma das soluções de albúmen, é apresentado na Equação 27. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, sendo obtidos valores de 1,54 para F_{cal}/F_{tab} e 0,08 para F_{FA}/F_{tab} . Na Figura 4.33 é apresentado o gráfico de C^* em função da temperatura do ar de secagem, em que é possível avaliar o ajuste do modelo aos dados experimentais.

$$\hat{C}^* = 52,43 - 0,75 T \quad (27)$$

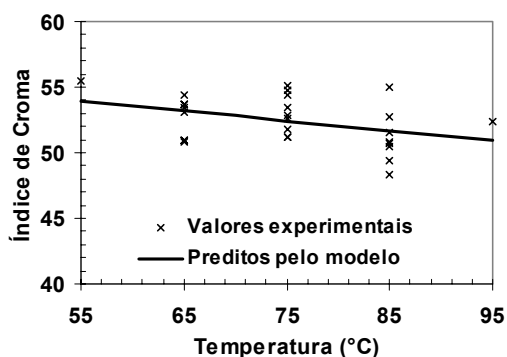


Figura 4.33 Valores experimentais e preditos pelo modelo para o índice de croma da solução de albúmen em função da temperatura do ar de secagem.

A média geral de C^* (52,4), obtida a partir do ajuste do modelo para as soluções reidratadas, apresenta valor maior quando comparada com a média apresentada pelo produto em pó (11,7). De acordo com a Figura 2.3, maiores valores para o croma indicam que a cor é mais intensa nas soluções do que no produto em pó. A correlação entre o índice de croma do produto em pó e da solução é apresentada na Figura 4.34, em que pode-se observar tendência do pó com maior valor de índice de croma formar solução também com C^* mais elevado. O incremento nos valores de C^* pode ser atribuído à dispersão do pó em solução aquosa, que intensifica a cor do produto, e à forma de leitura, reflectância para o produto em pó e transmitância para a solução.

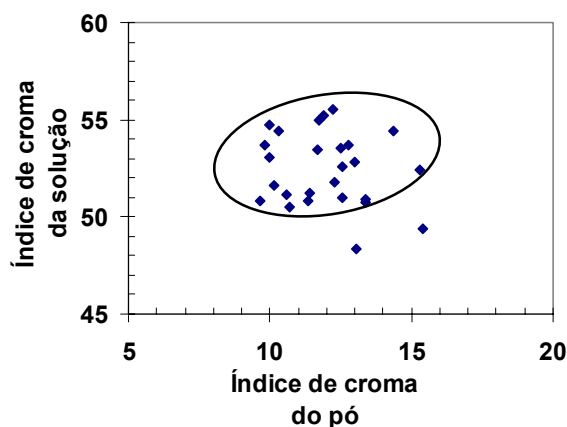


Figura 4.34 Correlação entre o índice de croma apresentado pelo produto em pó e pela solução de albúmen.

4.4.4 Propriedades térmicas

Na Tabela 4.24 são apresentados os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as soluções de albúmen em pó obtidas em secador de leito de jorro fluidizado, contendo 11,5% de proteína e 11,8% de sólidos totais. Na Figura 4.35 são apresentados alguns termogramas típicos que apresentam dois picos principais, entre 60 e 65 °C, correspondendo à conalbumina (ovotransferina) e entre 80 a 87 °C relativo à ovalbumina. Estes picos coincidiram com os observados experimentalmente a partir de soluções de albúmen liofilizado em outro trabalho realizado por este autor (CHRIST et al.,

2005), sendo que as temperaturas de desnaturação da conalbumina e ovalbumina foram de 62,2 °C e 81,8 °C, respectivamente. O pico endotérmico de desnaturação da ovomucóide provavelmente está sobreposto com o pico de desnaturação da ovalbumina dado que sua temperatura de desnaturação é de aproximadamente 79 °C (DONOVAN et al., 1975). O pico endotérmico correspondendo à desnaturação da lisozima, entre 65 e 70 °C foi menos pronunciado devido à sua menor proporção (3,4% w/w) quando comparada com a conalbumina, ovomucóide e ovalbumina.

Tabela 4.24 Propriedades térmicas da conalbumina e ovalbumina em soluções preparadas com albúmen em pó obtido em leite de jorro fluidizado

Ensaio	Conalbumina				Ovalbumina			
	T ₀ (°C)	ΔH (J/g)	T _d (°C)	GD (%)	T ₀ (°C)	ΔH (J/g)	T _d (°C)	GD (%)
01	56,49	3,62	60,84	56,6	75,21	14,38	81,27	32,3
02	59,13	1,57	60,54	81,2	76,28	13,06	82,27	38,5
03	57,77	3,61	61,11	56,7	75,82	16,87	82,06	20,6
04	58,67	0,57	60,69	93,1	76,41	12,35	82,00	41,9
05	57,86	1,36	60,32	83,6	76,80	15,20	81,91	28,4
06	55,89	1,35	60,61	83,8	76,14	14,53	81,85	31,6
07	57,81	1,73	61,31	79,2	75,53	15,13	81,23	28,8
08	59,64	1,00	62,25	88,1	76,66	15,68	81,89	26,2
09	60,00	2,35	61,75	71,8	76,08	16,14	81,80	24,1
10	57,05	1,53	61,05	81,7	75,61	15,38	81,05	27,6
11	59,71	2,03	62,02	75,6	76,21	15,99	81,69	24,7
12	58,57	0,55	61,53	93,4	76,50	17,61	81,56	17,1
13	58,91	5,38	61,61	35,4	76,86	16,98	81,00	20,1
14	58,87	3,46	61,30	58,5	75,90	15,55	81,40	26,8
15	58,89	3,35	61,30	59,8	75,78	16,23	81,40	23,6
16	58,24	0,78	60,43	90,6	76,15	11,34	81,29	46,6
17	59,38	0,97	60,51	88,4	75,94	17,77	81,19	16,3
18	59,19	0,96	60,90	88,5	76,02	16,52	81,49	22,2
19	55,61	0,75	59,64	91,0	75,96	17,56	81,49	17,4
20	57,74	2,43	61,07	70,9	75,57	16,73	81,07	21,3
21	57,76	1,05	61,18	87,4	75,87	11,89	81,30	44,1
22	60,67	1,43	61,91	82,9	76,24	16,92	81,86	20,4
23	59,34	1,50	61,83	82,0	76,58	14,69	82,04	30,9
24	57,57	2,27	59,60	72,7	76,20	17,07	81,79	19,7
25	58,81	1,37	61,74	83,6	76,05	16,00	81,52	24,7
26	58,85	2,10	61,09	74,8	76,12	15,30	81,56	28,0
27	59,92	1,74	61,90	79,1	76,81	12,28	81,77	42,2

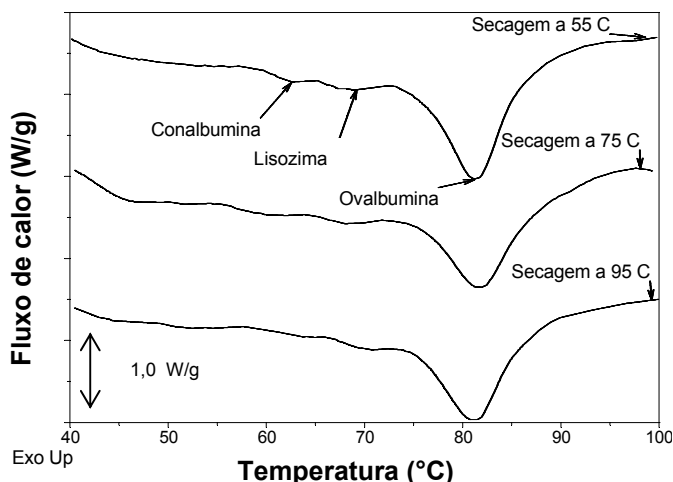


Figura 4.35 Termogramas do albúmen submetido a secagem a diferentes temperaturas (55, 75 e 95 °C), destacando-se os picos endotérmicos de desnaturação da conalbumina, lisozima e ovalbumina.

4.4.4.1 Temperaturas de início (T_0) e de pico de desnaturação (T_d)

As condições de secagem não exerceram efeito significativo ($p < 0,1$) sobre as temperaturas de início (T_0) e de pico de desnaturação (T_d) das proteínas, analisadas por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Estes resultados estão de acordo com o esperado uma vez que o pH foi mantido constante para todas as soluções (8,0), assim como o teor de proteína e de sólidos totais. A T_0 média foi de $58,4 \pm 1,3$ °C para a conalbumina e $76,1 \pm 0,4$ °C para a ovalbumina. A T_d média foi de $61,1 \pm 0,7$ e $81,6 \pm 0,4$ °C para a conalbumina e ovalbumina, respectivamente. Estes resultados foram similares aos citados por Mine (1995) que descreveu como sendo 61 °C e 84 °C as temperaturas de desnaturação da conalbumina e da ovalbumina, respectivamente.

4.4.4.2 Entalpia (ΔH) e grau de desnaturação (GD) da conalbumina

O valor médio do grau de desnaturação foi de aproximadamente 77%, uma vez que a temperatura do ar usado na secagem em quase todas as condições testadas foi superior à temperatura de início de desnaturação da

conalbumina. A análise dos efeitos lineares das condições de secagem sobre a entalpia e, conseqüentemente, no grau de desnaturação da conalbumina, mostrou que houve contribuição significativa da temperatura e da vazão do ar de secagem em ambas propriedades com valores de $-1,28 \pm 0,34$ para a entalpia e $15,39 \pm 4,13$ para o grau de desnaturação e de $-0,57 \pm 0,34$ para a entalpia e $6,83 \pm 4,13$ para o grau de desnaturação, respectivamente. A desnaturação provocada pela temperatura pode ser entendida como a mudança física na forma espacial da proteína, acarretando em perda da estrutura nativa, porém, não afetando sua estrutura primária. A desnaturação de uma proteína não tem grande influência na composição nutricional, mas têm grande efeito em outras propriedades como sabor, estabilidade e solubilidade. A vazão de ar também exerceu forte influência no grau de desnaturação da conalbumina o que pode estar associado ao efeito do cisalhamento sobre a estabilidade da proteína, levando à desnaturação e agregação. O grau de agregação da proteína submetida a cisalhamento é influenciado pela concentração da macromolécula, área da interface com o ar e estrutura das proteínas (OLIVA et al., 2003). No caso da secagem em leite de jorro fluidizado, a interface líquido-ar está diretamente relacionada com a vazão de processo.

Os coeficientes do modelo matemático codificado, obtido a partir do planejamento experimental para descrever o comportamento da entalpia e grau de desnaturação da conalbumina em função das condições de secagem, são apresentados na Tabela 4.25. A validade estatística dos modelos foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, obtendo-se os valores de 3,92 e 5,05 para F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , respectivamente, com R^2 igual a 0,54. As superfícies de resposta do modelo representando a resposta grau de desnaturação são mostradas na Figura 4.36.

Tabela 4.25 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para a estimativa da entalpia e grau de desnaturação da conalbumina

	Entalpia de desnaturação	Grau de desnaturação
Média	1,88	77,42
Temperatura	-0,64	7,69
Vazão de ar	-0,28	3,41
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo x Vazão de pasta	0,65	-7,83

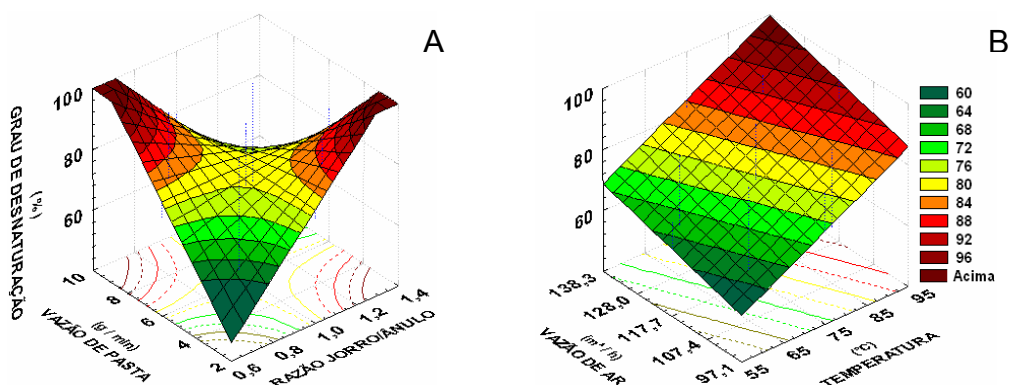


Figura 4.36 Superfícies de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da conalbumina (A) em função da vazão de pasta e da razão vazão de jorro/vazão de ânulo e (B) em função da temperatura e da vazão do ar de secagem.

Os resultados de entalpia de desnaturação e, conseqüentemente, do grau de desnaturação da conalbumina mostraram que a combinação extrema de temperatura (95 °C) e vazão de ar (138 m³/h) levaram a um produto com o mais alto grau de desnaturação desta proteína (Figura 4.36). Por outro lado, os efeitos da razão vazão de jorro/vazão de ânulo e vazão de pasta foram interdependentes. Assim, os efeitos das condições de secagem sobre a entalpia e grau de desnaturação, avaliados em termos de velocidades do ar no jorro e no ânulo, foram analisados de maneira a entender quais das duas condições afetavam mais intensamente as características da conalbumina ou ovotransferina. A temperatura e a interação entre vazão de pasta e velocidade do ar no ânulo foram as únicas variáveis que exerceram efeitos significativos e os modelos matemáticos preditivos para a entalpia e grau de desnaturação são apresentados na Tabela 4.26, sendo

os parâmetros estatísticos 5,13 e 5,08 para F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} respectivamente, com R^2 igual a 0,52.

Tabela 4.26 Efeitos significativos, coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para a estimativa a entalpia e grau de desnaturação da conalbumina

	Efeito		Coeficiente	
	Entalpia de desnaturação	Grau de desnaturação	Entalpia de desnaturação	Grau de desnaturação
Média	0,83	90,05	1,88	77,42
Temperatura	-1,37	16,45	-0,64	7,69
Vazão de pasta x velocidade do ar no ânulo	-2,01	24,15	-0,53	6,39

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.26 observa-se que a velocidade do ar no ânulo interagindo com a vazão de pasta é o fator que mais contribuiu para a desnaturação da conalbumina. Na Figura 4.37 é apresentada a superfície de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da conalbumina em função da vazão de pasta e da velocidade do ar no ânulo. No ânulo, o material a ser seco já apresenta menor teor de umidade que na região do jorro, estando sujeito a um maior aumento da temperatura e favorecendo a desnaturação da proteína. Este aumento da temperatura está associado com a capacidade de secagem do sistema e, portanto, da vazão de pasta do processo.

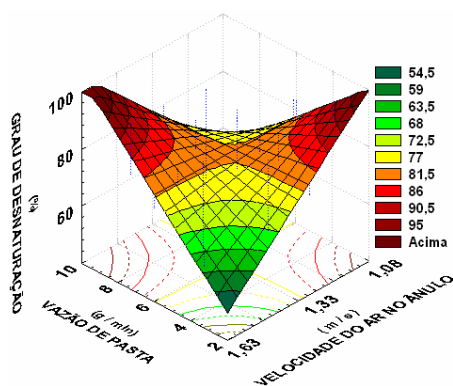


Figura 4.37 Superfície de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da conalbumina em função da vazão de pasta e da velocidade do ar no ânulo.

4.4.4.3 Entalpia (ΔH) e grau de desnaturação (GD) da ovalbumina

A análise estatística das condições do processo de secagem mostrou que somente a temperatura do ar de secagem exerceu efeito linear significativo, sendo de $-1,76 \pm 0,67$ sobre a entalpia e de $8,28 \pm 3,15$ sobre o grau de desnaturação da ovalbumina. O valor médio da desnaturação da ovalbumina foi de 22%, inferior ao da conalbumina, uma vez que a temperatura de secagem foi na maior parte das condições estudadas superior à T_o da conalbumina.

Os coeficientes dos modelos matemáticos codificados, obtidos a partir do planejamento experimental para descrever o comportamento da entalpia e grau de desnaturação da ovalbumina em função das condições de secagem, são apresentados na Tabela 4.27. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, e os valores obtidos de F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , também estão apresentados na Tabela 4.27, sendo a superfície de resposta do modelo que representa a resposta grau de desnaturação está apresentada na Figura 4.38.

Tabela 4.27 Coeficientes de regressão e parâmetros estatísticos do modelo matemático codificado para a estimativa da entalpia e grau de desnaturação da ovalbumina

	Coeficiente	
	Entalpia de desnaturação	Grau de desnaturação
Média	16,56	22,05
Temperatura	-0,88	4,14
(Temperatura) ²	-0,60	2,83
(Vazão de pasta) ²	-0,73	3,45
F_{cal}/F_{tab}	2,58	
F_{FA}/F_{tab}	0,53	
R^2	0,44	

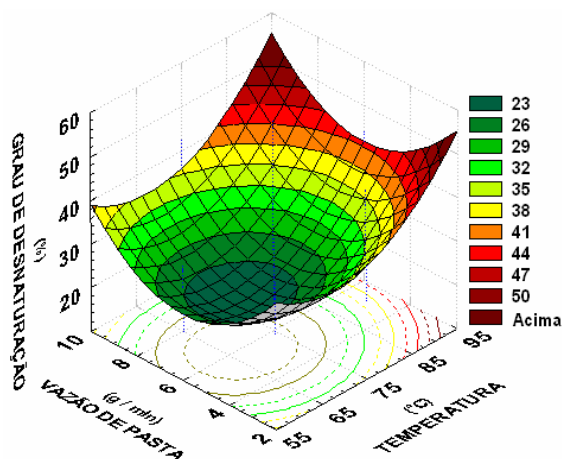


Figura 4.38 Superfície de resposta do modelo para prever o grau de desnaturação da ovalbumina, em função da temperatura e da vazão de pasta.

A entalpia de desnaturação e, conseqüentemente o, grau de desnaturação da ovalbumina foram afetados pela temperatura do ar de secagem, sendo que no valor extremo (95 °C) o produto mostrou o maior grau de desnaturação (superior a 50%), como pode ser observado na Figura 4.38. A diminuição da temperatura para valores inferiores a 70 °C combinado com valores intermediários de vazão de pasta decresceram o grau de desnaturação da ovalbumina para valores inferiores a 25,0%, como pode ser visto na Figura 4.38.

Os graus de desnaturação da conalbumina e ovalbumina também foram avaliados em função da solubilidade protéica (Figura 4.39), quando foi observado que soluções com menor grau de desnaturação apresentaram maior solubilidade, sendo tal comportamento mais evidente para a conalbumina e pouco claro para a ovalbumina.

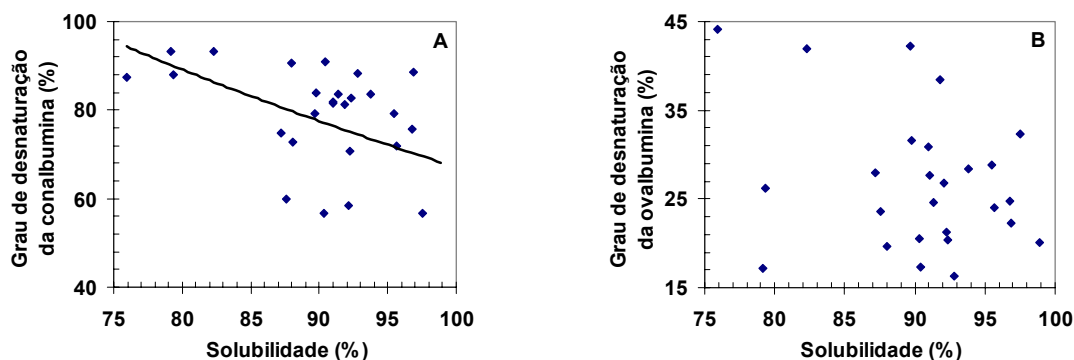


Figura 4.39 Correlação entre o grau de desnaturação da (A) conalbumina e (B) ovalbumina em função da solubilidade protéica da clara de ovo seca em leite de jorro fluidizado.

4.5 Propriedades reológicas a baixas deformações

Na Tabela 4.28 são apresentados os resultados das propriedades reológicas obtidas a baixas deformações por meio de varreduras de temperatura (T_s) e frequência (G_0 - módulo de armazenamento independente da frequência) em ensaios dinâmicos e por compressão uniaxial (E) dos géis térmicos.

Tabela 4.28 Propriedades reológicas a baixas deformações obtidas em ensaios dinâmicos e de compressão uniaxial de soluções e géis térmicos de albúmen

Ensaio	T_s (°C)	G_0 (kPa)	E kPa
01	63,1	10,30	40,12
02	61,4	8,29	42,27
03	63,5	7,74	38,44
04	69,4	8,68	39,39
05	62,3	-	49,36
06	66,4	6,67	37,25
07	63,9	7,97	36,99
08	69,0	7,97	34,84
09	60,7	-	39,78
10	66,9	8,98	50,34
11	61,1	7,38	37,25
12	60,6	7,37	40,39
13	59,9	6,37	34,05
14	67,3	10,74	44,05

Tabela 4. Tabela 4.29 Valores mínimos e máximos das variáveis dependentes e sua desejabilidade (d) para otimização global do sistema
28 Propriedades reológicas a baixas deformações obtidas em ensaios dinâmicos e de compressão uniaxial de soluções e géis térmicos de albúmen

15	60,3	7,75	47,49
16	63,2	7,46	46,38
17	63,6	10,69	61,30
18	60,2	8,02	27,20
19	60,2	7,88	33,19
20	65,2	11,93	62,17
21	70,3	7,44	46,22
22	61,9	-	57,49
23	61,9	7,00	29,96
24	62,3	8,30	37,19
25	62,8	7,25	34,35
26	65,1	7,55	43,31
27	62,0	8,14	43,38

4.5.1 Processo de gelificação

A varredura de temperatura de 30 °C a 80 °C realizada a uma taxa de 1 °C/min possibilitou a obtenção da temperatura de início do processo de gelificação (T_s), através da avaliação de G' (Pa) em função da temperatura (°C). O critério adotado para a identificação do ponto de gel foi a ocorrência de um brusco aumento de G' , o qual foi confirmado pela mudança na inclinação da curva de dG^*/dT em função da temperatura.

A evolução do módulo de armazenamento (G') das soluções de albúmen (valores médios dos ensaios nas temperaturas do ar indicadas) em função da temperatura em uma rampa de aquecimento (1 °C/min), mas mantendo valores constantes de tensão (0,7 Pa) e frequência (0,1 Hz), é mostrada na Figura 4.40. O rápido aumento em G' pode ser associado ao ponto de gel (GOSAL e ROSS-MURPHY, 2000), que foi em torno de 65 °C para soluções de albúmen obtido a 55 °C e de 70 °C para as soluções de clara de ovo seca a 95 °C (detalhe ampliado da Figura 4.40). A ocorrência do início da formação do gel a valores mais elevados com o aumento da temperatura de secagem reflete a maior desnaturação da conalbumina.

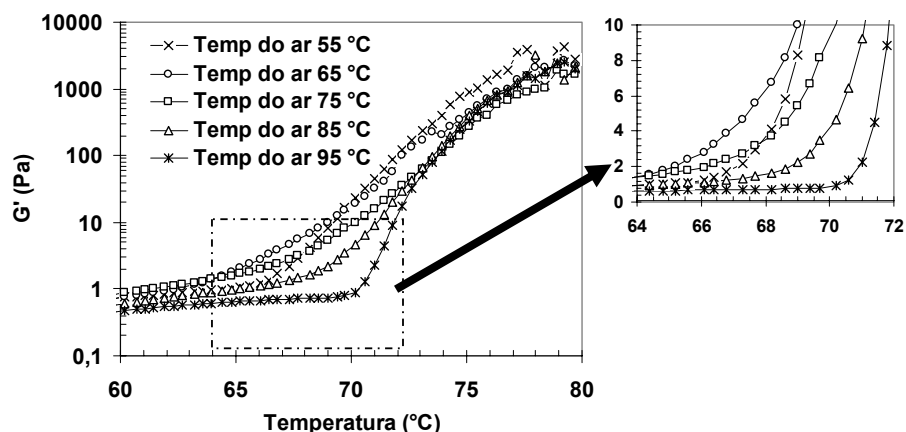


Figura 4.40 Desenvolvimento médio de G' nos ensaios a diferentes temperaturas em função da temperatura durante o aquecimento a taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, tensão de $0,7\text{ Pa}$ e frequência de $0,1\text{ Hz}$ de soluções de albúmen obtido em leito de jorro fluidizado. Curvas obtidas a partir de pós secos em diferentes temperaturas e dissolvidas em água destilada.

A variação diferencial no módulo complexo (G^*) em função da temperatura (dG^*/dT) foi avaliada para melhor visualizar as mudanças nas propriedades reológicas durante os estágios iniciais de formação do gel e desenvolvimento da estrutura durante o aquecimento. A Figura 4.41 mostra a variação nas curvas de dG^*/dT durante o aquecimento das soluções de albúmen obtido em diferentes temperaturas do ar de secagem (valores médios dos ensaios nas temperaturas do ar indicadas). O detalhe ampliado da Figura 4.41 apresenta uma melhor visualização de $dG^*/dT > 0,1\text{ Pa}/^{\circ}\text{C}$, critério adotado para a identificação do ponto de gel. Observa-se que quando o processo de secagem foi realizado em temperaturas mais elevadas, a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura foi maior e mais próxima da temperatura de desnaturação da ovalbumina (MINE, 1995). Este fato pode ser atribuído a maior desnaturação da conalbumina que é responsável pelo início da formação da estrutura do gel (DAS e KINSELLA, 1990; KULMYRZAEV et al., 2000).

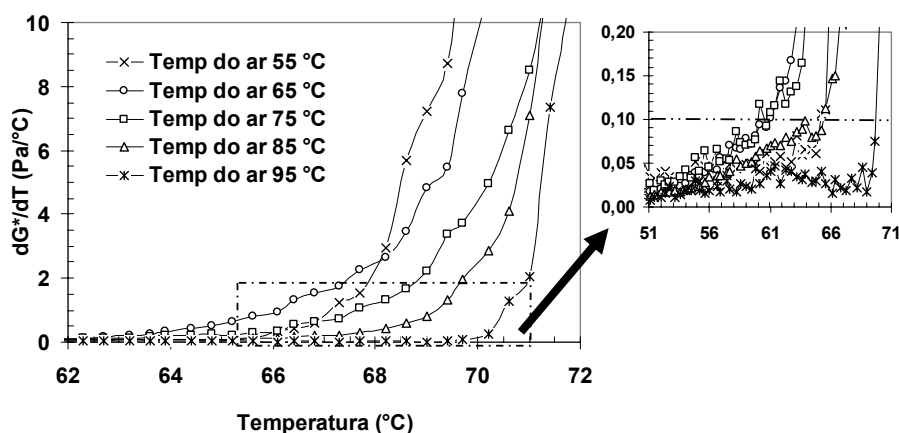


Figura 4.41 Transição de dG^*/dT (Pa/°C) em função da temperatura para soluções de albúmen seco em leito de jorro fluidizado a diferentes temperaturas.

A análise estatística mostrou que a temperatura e a vazão de pasta exerceram efeitos lineares significativos ($p < 0,1$) sobre a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura (T_s), definida como sendo a correspondente a $dG^*/dT > 0,1$ Pa/°C, conforme apresentado na Figura 4.42. A vazão de pasta, ao contrário da temperatura de secagem, exerceu efeito negativo sobre T_s , ou seja, a medida que esta variável de processo aumentou, o início da formação de gel se deslocou a temperaturas menores. Este resultado também pode estar associado à desnaturação protéica, uma vez que maiores vazões de pasta conduziam a menor aumento de temperatura no interior do leito.

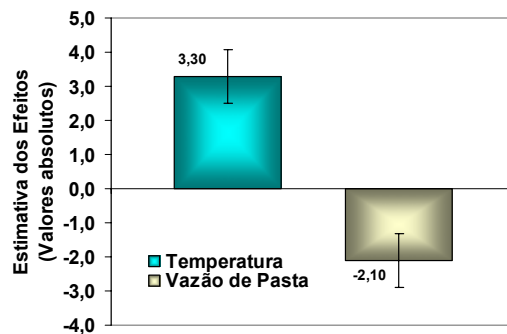


Figura 4.42 Estimativa dos efeitos lineares das condições de secagem sobre a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura (T_s) em géis de albúmen.

O modelo matemático para prever a T_s é apresentado na Tabela 4.30. A validade estatística do modelo foi verificada pela ANOVA em um nível de confiança de 90%, sendo obtidos os valores 7,21 e 0,07 para F_{cal}/F_{tab} e F_{FA}/F_{tab} , respectivamente e R^2 igual a 0,74. A superfície de resposta do modelo é apresentada na Figura 4.43.

Tabela 4.30 Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado para prever a temperatura de início de formação do gel e os parâmetros estatísticos do modelo

	Coefficiente
Média	62,27
Temperatura	1,65
(Temperatura) ²	1,39
Vazão de pasta	-1,05
Vazão de ar x Vazão de pasta	-1,39

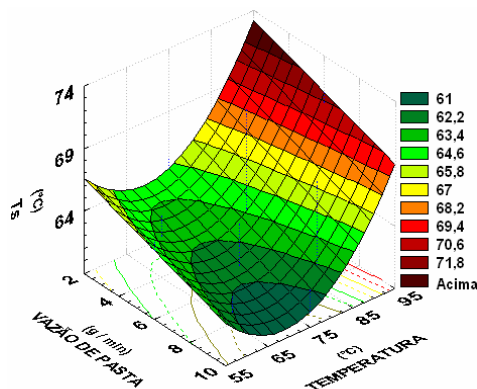


Figura 4.43 Temperatura de início do desenvolvimento da estrutura (T_s) para soluções de albúmen seco em diferentes condições de processo.

A menor T_s foi observada quando a temperatura do ar de secagem foi de 65 °C e a vazão de pasta foi máxima (10 g/min), sendo que o valor observado experimentalmente foi de 61,9 °C. Este valor foi um pouco superior ao obtido para albúmen liofilizado, quando foi de 57,4 °C (CHRIST et al., 2005)). Esta diferença mostra que o processo de secagem parece ter deslocado a temperatura de início da gelificação a mais altos valores. Esta tendência pode ser observada na Figura 4.43, pois o aumento da temperatura do ar de secagem e a diminuição da vazão de pasta a 2 g/min fez com que a T_s aumentasse de forma quadrática, dentro da faixa de temperatura de secagem estudada; quando o modelo prediz T_s de 72,5 °C para a secagem efetuada a 95 °C e o valor experimental observado foi de 70,3 °C.

Estudando a cinética de gelificação de soluções de albúmen liofilizado e sacarose (0 até 60%), Christ et al. (2005) observaram um aumento na temperatura de início de desenvolvimento da estrutura em função do aumento de sacarose na solução. Estes autores também observaram a presença de dois patamares nas curvas de dG^*/dT , onde o primeiro patamar coincidiu com a temperatura de desnaturação da conalbumina. No presente trabalho estes patamares não foram observados, podendo ser atribuído ao alto grau de desnaturação da conalbumina, responsável pelo início do desenvolvimento das estruturas da rede do gel.

4.5.2 Varredura de tempo

Após a avaliação do início do processo de gelificação em rampa de temperatura, as amostras foram submetidas a uma varredura de tempo sob tensão constante de 35 Pa e frequência de 0,1 Hz, sendo o comportamento de algumas condições apresentado na Figura 4.44. Este ensaio foi realizado de forma a se verificar o comportamento dos sistemas gelificados durante 30 minutos a 80 °C, de maneira que as propriedades reológicas mostrassem pouca variação para a realização dos espectros mecânicos.

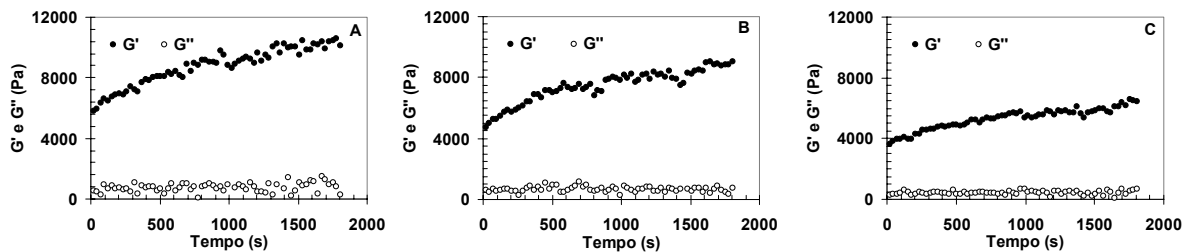


Figura 4.44 Variação dos módulos dinâmicos G' e G'' de soluções de albúmen seco em leito de jorro fluidizado em função do tempo. Temperatura: 80 °C, tensão: 35 Pa e frequência: 0,1 Hz, sendo (A) 55 °C (ensaio 20), (B) 75 °C (média dos ensaios 17 a 19) e (C) 95 °C (ensaio 21) as temperaturas do ar de secagem.

A partir da Figura 4.44 pode-se observar que após determinado tempo de ensaio praticamente não houve mais alterações dos módulos dinâmicos, mostrando que os valores dos parâmetros reológicos estavam próximos ao equilíbrio. Nesta figura também pode-se observar que a medida que a temperatura de secagem aumentou, não houve aumento significativo dos valores do módulo de armazenamento G' e o processo tendeu a alcançar o equilíbrio mais rapidamente e com menores valores de G' . Para avaliar a cinética de gelificação, uma equação de primeira ordem (Equação 28) foi ajustada aos dados de módulo complexo (G^*) em função do tempo, sendo que os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4.31.

$$\hat{G}^* = a_0 + a_i(1 - e^{-k \cdot t}) \quad (28)$$

Onde:

a_0 e a_i = Parâmetros de ajuste da regressão (Pa)

k = constante de tempo (s^{-1})

Tabela 4.31 Parâmetros de ajuste e constantes de tempo da cinética de gelificação de albúmen após aquecimento de 30 a 80 °C a uma taxa de 1 °C/min e tratamento térmico a 80 °C/30 min

Ensaio	a_0 (Pa)	a_i (Pa)	k (s ⁻¹)
01	5226	4015	951
02	3176	4350	882
03	3238	3595	789
04	3709	4452	948
05	6440	3335	2441
06	2628	3431	1002
07	4934	3689	806
08	3434	3750	819
09	4478	3978	878
10	4198	3583	726
11	3334	3184	805
12	3537	3022	967
13	2054	4239	1225
14	5668	7013	933
15	3794	3817	1432
16	3433	3004	796
17	4818	3834	607
18	1879	7107	2192
19	3641	3085	745
20	5929	5054	931
21	3159	5402	821
23	3036	2962	739
24	3846	3455	781
25	3584	2809	893
26	3531	3014	746
27	3443	3002	394

A constante de tempo ou velocidade do processo, k , não foi afetada significativamente ($p < 0,1$) pelas condições de secagem, sendo em média de 971,6 s⁻¹. No entanto, a observação do parâmetro k em função da temperatura do ar de secagem (Figura 4.45) mostra uma leve tendência à diminuição deste parâmetro em função do aumento da temperatura do ar de secagem, o que poderia ser atribuído a maior desnaturação causada pela secagem acelerando a gelificação.

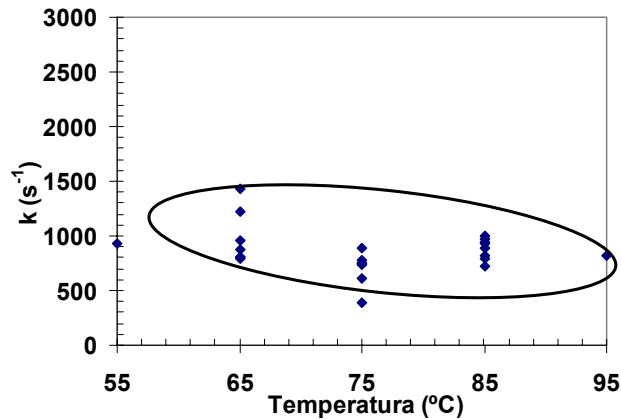


Figura 4.45 Correlação entre o parâmetro k e a temperatura do ar de secagem da clara de ovo em leito de jorro fluidizado

4.5.3 Espectro mecânico

Os espectros mecânicos de alguns géis de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado estão apresentados na Figura 4.46, onde se observou $G' > G''$ durante todo intervalo de frequência analisado, com pouca dependência da frequência e G'/G'' próximo a 10, caracterizando todos os sistemas como géis fortes.

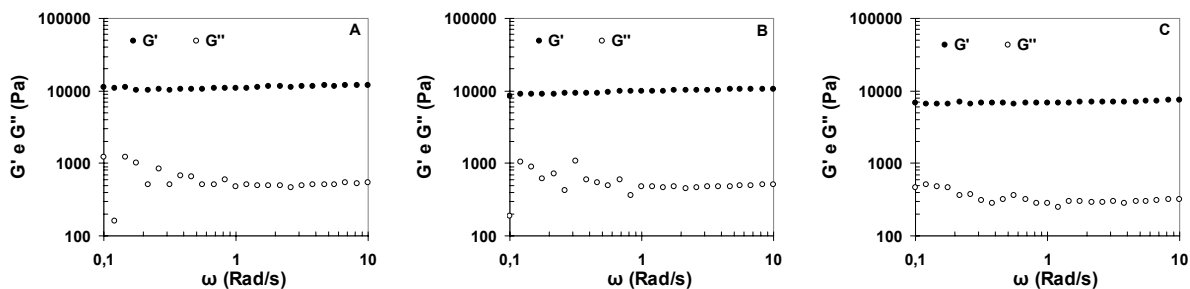


Figura 4.46 Espectros mecânicos de géis de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado sendo (A) 55 °C (ensaio 20), (B) 75 °C (média dos ensaios 17 a 19) e (C) 95 °C (ensaio 21) as temperaturas do ar de secagem.

A partir dos espectros mecânicos observa-se que todas amostras alcançaram um valor constante de G' , sendo este denominado módulo elástico (G_0). O valor de platô alcançado por G' (G_0) não foi afetado significativamente

($p < 0,1$) pelas condições de secagem, sendo em média de $8,24 \pm 1,34$ kPa. A Figura 4.47 apresenta a variação de G' em função da frequência para diferentes temperaturas do ar de secagem (valores médios dos ensaios nas temperaturas do ar indicadas).

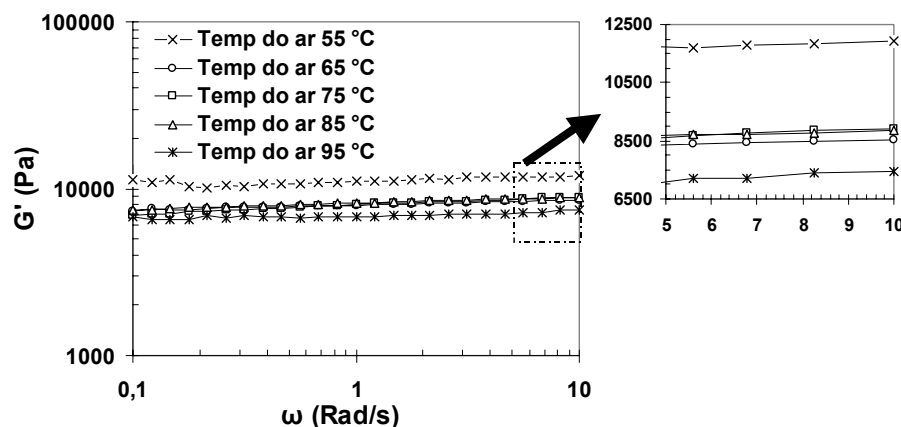


Figura 4.47 Módulo de armazenamento (G') de soluções de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado em diferentes temperaturas do ar de secagem.

Na ampliação de escala da Figura 4.47 observa-se que o platô obtido com géis de albúmen seco a temperaturas mais baixas tende a valores maiores de G_0 . Tal fato pode ser atribuído à desnaturação parcial das proteínas que ocorreu quando a secagem do albúmen foi realizada em temperaturas mais altas, produzindo géis mais fracos. O fato de não haver diferenças estatísticas ($p < 0,1$) entre os tratamentos pode ser atribuído a que as amostras submetidas ao tratamento térmico (80 °C/30 min) antes da realização da varredura de frequência, foi mais drástico que as condições de secagem e/ou as condições de secagem usadas não foram tão drásticas a ponto de levar a modificações no comportamento dos géis formados. Na Figura 4.48 são apresentadas as correlações entre G_0 em função do grau de desnaturação da conalbumina e da ovalbumina, onde é possível observar a tendência de diminuição de G_0 em função do aumento do grau de desnaturação para a ovalbumina, que é a responsável pelo fortalecimento da rede do gel (MINE, 1995).

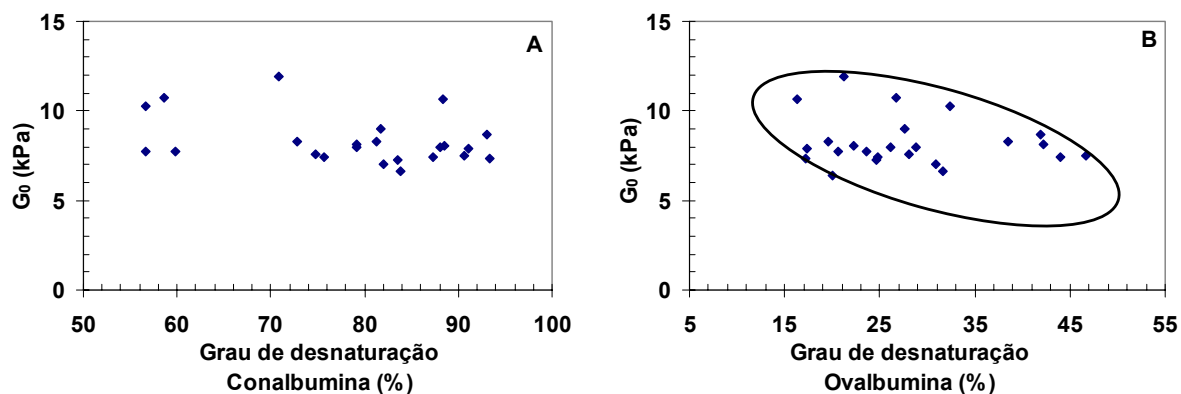


Figura 4.48 Correlação entre G_0 em função do grau de desnaturação da (A) conalbumina e (B) ovalbumina.

A análise dos efeitos das condições de secagem efetuada ao nível de 80% de significância ($p < 0,2$) mostra o efeito negativo da vazão de ar (-2,05) sobre G_0 , sendo um indicativo de que o efeito do cisalhamento durante a secagem pode promover uma diminuição nas características elásticas da rede do gel. Para verificar este efeito, o platô de G_0 foi correlacionado com a vazão do ar de secagem (Figura 4.49), constatando-se o pequeno efeito negativo do aumento do cisalhamento nas propriedades reológicas.

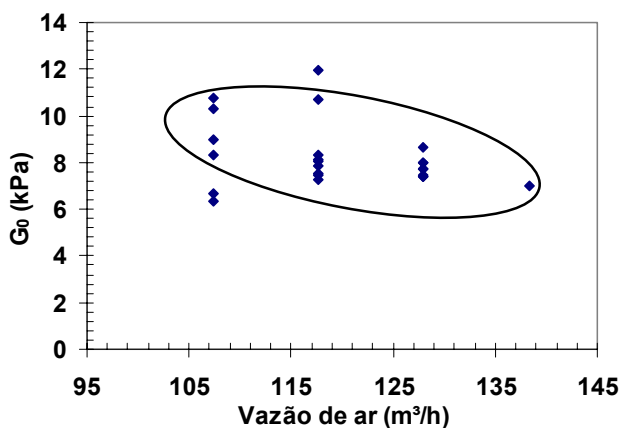


Figura 4.49 Correlação entre G_0 em função da vazão do ar de secagem.

4.5.4 Modelo generalizado de Maxwell

Os géis obtidos em moldes cilíndricos após tratamento térmico em banho de água a 80 °C durante 30 minutos, foram submetidos a ensaios de relaxação dentro do intervalo de viscoelasticidade linear. O desenvolvimento da tensão em função do tempo para o ensaio 18 é apresentado na Figura 4.50. Nesta figura nota-se que o valor de tensão no equilíbrio é inferior a 50% do valor de tensão inicial podendo este sistema ser classificado como um líquido viscoelástico quando avaliado por relaxações de tensões em ensaios de compressão.

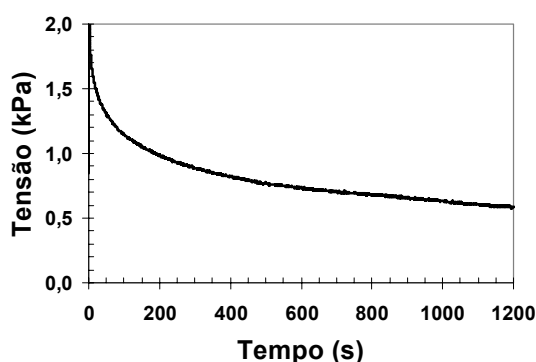


Figura 4.50 Variação da tensão em função do tempo em ensaio de relaxação de géis de albúmen a 5% de deformação (ensaio 18 do planeamento experimental).

O modelo de Maxwell (Equação 10) foi ajustado aos dados experimentais sendo ajustados modelos com um a três elementos, concluindo-se que eram necessários dois elementos de Maxwell para descrever satisfatoriamente o comportamento viscoelástico dos géis de albúmen. Os parâmetros de ajuste do modelo de Maxwell de dois elementos estão apresentados na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 Parâmetros de ajustes da equação de Maxwell com dois elementos para descrição do comportamento viscoelástico de géis de albúmen seco em leite de jorro fluidizado

Ensaio	E_e (kPa)	E_1 (kPa)	λ_1 (s)	E_2 (kPa)	λ_2 (kPa)	R^2	η (kPa.s)
01	0,173	0,349	449,7	0,269	28,9	0,992	156,99
02	0,177	0,353	446,5	0,251	32,7	0,992	157,36
03	0,160	0,367	486,6	0,268	33,5	0,990	178,73
04	0,153	0,367	462,0	0,284	29,1	0,986	169,25
05	0,235	0,325	595,9	0,214	28,9	0,990	193,64
06	0,160	0,346	428,8	0,280	27,8	0,990	148,10
07	0,142	0,351	481,1	0,293	31,1	0,989	168,56
08	0,169	0,368	493,3	0,259	38,3	0,988	181,81
09	0,139	0,337	467,9	0,306	30,2	0,990	157,60
10	0,155	0,339	446,3	0,280	30,4	0,986	151,14
11	0,175	0,337	427,9	0,285	29,8	0,993	143,92
12	0,147	0,309	403,0	0,301	31,2	0,989	124,28
13	0,107	0,377	460,8	0,297	30,4	0,990	173,62
14	0,230	0,311	451,6	0,266	26,0	0,990	138,85
15	0,172	0,305	457,6	0,287	28,1	0,986	139,49
16	0,221	0,325	475,7	0,248	28,7	0,992	154,65
17	0,216	0,320	409,5	0,254	26,8	0,992	133,81
18	0,190	0,339	459,1	0,265	30,2	0,988	156,26
19	0,127	0,339	447,0	0,319	23,9	0,992	151,55
20	0,239	0,287	416,1	0,248	31,5	0,988	79,33
21	0,236	0,327	437,9	0,246	29,4	0,992	143,31
22	0,197	0,316	498,9	0,205	29,7	0,987	157,70
23	0,153	0,337	450,2	0,291	29,4	0,988	150,93
24	0,157	0,345	438,2	0,288	28,7	0,995	150,81
25	0,141	0,343	461,4	0,283	31,4	0,992	157,82
26	0,184	0,335	434,7	0,273	28,4	0,990	145,79
27	0,178	0,328	432,8	0,271	30,2	0,991	141,79

A partir destes ajustes foram obtidos os tempos de relaxação de Maxwell (λ_i), os módulos elásticos (E_i e E_e), bem como o módulo viscoso máximo de Maxwell (η) que foi calculado de acordo com a Equação 21. Na Tabela 4.32 observa-se que o primeiro tempo de relaxação (λ_1) está ao redor de 450 s e o segundo (λ_2) por volta de 30s, sendo que todos os ajustes mostraram R^2 superior a 0,98. Na análise dos efeitos dos ensaios de secagem sobre os resultados obtidos a partir dos ensaios de relaxação das tensões, foram avaliados o primeiro

tempo de relaxação (λ_1) e o primeiro valor do módulo viscoso (E_1) por representarem o elemento de Maxwell mais importante.

De acordo com a análise de variância, o tempo de relaxação de Maxwell e os módulos elástico e viscoso de Maxwell dos géis, formados por tratamento térmico a 80 °C a partir de soluções de albúmen seco em leite de jorro fluidizado, não mostraram efeitos significativos das condições de secagem. O tempo médio de relaxação foi de 456,3 s, o módulo elástico de equilíbrio de 0,175 kPa e o módulo viscoso de Maxwell de 152,11 kPa.s. Estes valores não são muito diferentes aos observados por Christ et al. (2005) que relataram módulo elástico de equilíbrio de 0,25 kPa e módulo viscoso de Maxwell de 75 kPa.s para géis térmicos obtidos a partir de albúmen liofilizado.

O fato de não terem sido observados efeitos das condições de secagem sobre os parâmetros de ajuste do modelo de Maxwell pode ser atribuído a que o tratamento térmico para a desnaturação das proteínas e formação de gel foi mais relevante para as propriedades reológicas dos géis que as condições de secagem usadas.

4.5.5 Módulo de elasticidade (E)

O módulo de elasticidade foi determinado a partir da tangente da região linear inicial do desenvolvimento da tensão-deformação (Figura 4.52) de acordo com a Equação 20. Este parâmetro intrínseco do material está correlacionado com a firmeza do gel. Neste caso também não foram observados efeitos estatisticamente significativos das condições de processo sobre este parâmetro, sendo que a média foi de 40,0 kPa. No entanto, com o objetivo de melhor avaliar o comportamento desta propriedade do gel de albúmen, esta foi analisada em função das condições de processo e outras respostas obtidas. Na Figura 4.51 podem ser observadas a relação do módulo de elasticidade com G_0 e a vazão do ar de secagem.

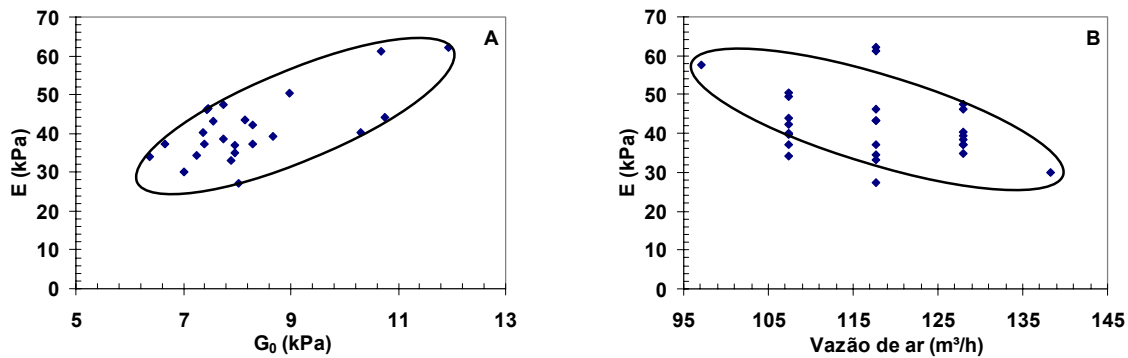


Figura 4.51 Correlação entre o módulo de elasticidade (E) em função de (A) G_0 e (B) vazão do ar de secagem.

O módulo de elasticidade mostrou uma relação direta com G_0 , sendo que o valor obtido em compressão foi sempre superior ao determinado em cisalhamento. No entanto, o valor de E foi maior que três vezes o valor de G_0 , tal como seria teoricamente esperado (STEFFE, 1996). Por outro lado, o módulo de elasticidade mostrou tendência de decréscimo em função do aumento da vazão do ar de secagem, sendo este efeito negativo atribuído à maior desnaturação causada pelo cisalhamento durante o processo de secagem e, consequentemente, levando a géis menos firmes.

4.6 Propriedades reológicas a altas deformações

Os géis térmicos foram submetidos a ensaios de ruptura e neste caso, a partir dos dados de força e altura foram calculadas a tensão e deformação de Hencky de acordo com as Equações 18 e 19. Na Figura 4.52 é apresentada a curva do desenvolvimento da tensão em função da deformação de um ensaio de ruptura (ensaio 18 do planejamento), sendo que no pico máximo foram obtidos os valores de tensão e deformação na ruptura que estão correlacionados com a dureza e deformabilidade dos géis, respectivamente. Os resultados das propriedades mecânicas dos géis térmicos de albúmen seco em leite de jorro fluidizado são apresentados na Tabela 4.33.

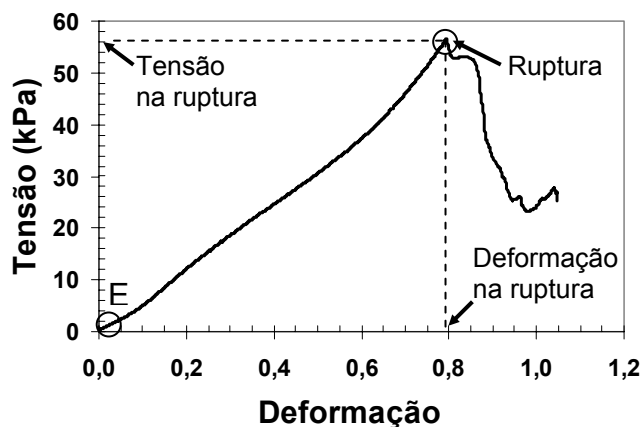


Figura 4.52 Variação da tensão em função da deformação em ensaio de ruptura de géis de albúmen. Ensaio 18 do planejamento.

Tabela 4.33 Propriedades mecânicas de géis térmicos de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado

Ensaio	Tensão na ruptura (kPa)	Deformação na ruptura
01	50,42	1,223
02	42,52	1,202
03	35,46	1,023
04	49,02	1,251
05	37,25	1,223
06	37,06	1,087
07	52,00	1,277
08	42,60	1,221
09	33,24	0,998
10	40,73	1,090
11	32,38	1,071
12	29,71	1,024
13	24,45	0,957
14	55,65	1,346
15	31,90	1,151
16	35,36	1,037
17	47,28	1,164
18	26,43	1,044
19	28,90	0,930
20	45,40	1,136
21	50,42	1,348
22	34,68	1,111
23	29,93	1,000
24	39,58	1,081
25	31,23	1,032
26	43,92	1,211
27	38,37	1,078

4.6.1 Tensão na ruptura

O uso da metodologia de planejamento experimental possibilitou a análise dos efeitos das condições de processo sobre as propriedades mecânicas na ruptura dos géis de albúmen. A análise de variância mostrou efeito significativo quadrático da temperatura ($6,91 \pm 3,59$) e linear da vazão de pasta ($-6,17 \pm 3,38$).

O modelo matemático para prever a tensão na ruptura é apresentado na Equação 29. A validade estatística do modelo foi verificada pela análise de variância em um nível de confiança de 90%, obtendo-se os valores de 1,70 para F_{cal}/F_{tab} e 0,04 para F_{FA}/F_{tab} sendo a superfície de resposta do modelo apresentada na Figura 4.53.

$$\hat{\sigma}_{rup} = 35,96 + 3,12 T^2 - 3,08 Q_{pa} \quad (29)$$

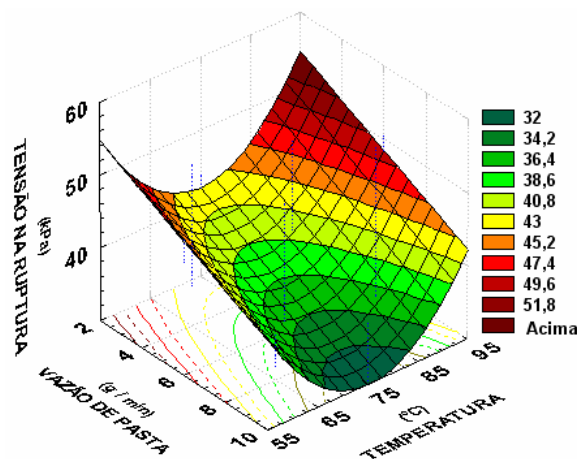


Figura 4.53 Superfície de resposta para prever a tensão na ruptura em função da temperatura e da vazão de pasta.

O comportamento da tensão na ruptura foi fortemente influenciado pela temperatura e pela vazão de pasta conforme apresentado na Figura 4.53. Quando a secagem foi realizada com menores vazões de pasta (2 g/min), géis mais duros foram observados quando o albúmen foi seco em condições extremas de temperatura. Contudo, quando a temperatura do ar de secagem foi de 75 °C

observou-se a menor tensão na ruptura em toda faixa de vazão de pasta estudada. Esse resultado pode estar relacionado a que elevados tempos de contato do albúmen com baixa umidade e em condições favoráveis à desnaturação levam a diminuição da força do gel formado.

4.6.2 Deformação na ruptura ou deformabilidade

A análise dos dados de deformação na ruptura por meio do uso da metodologia de planejamento experimental mostrou efeito significativo quadrático da temperatura ($0,10 \pm 0,05$) e linear da vazão de pasta ($-0,09 \pm 0,05$) sobre esta propriedade mecânica.

Para prever a deformação na ruptura dos géis térmicos de albúmen em função das condições de secagem da proteína foi gerado um modelo matemático que é apresentado na Equação 30. A validade estatística do modelo foi verificada pela análise de variância em um nível de confiança de 90%, obtendo-se os valores de 1,61 para F_{cal}/F_{tab} e 0,04 para F_{FA}/F_{tab} sendo a superfície de resposta do modelo apresentada na Figura 4.54.

$$\hat{\varepsilon}_{rup} = 1,08 + 0,04 T^2 - 0,05 Q_{pa} \quad (30)$$

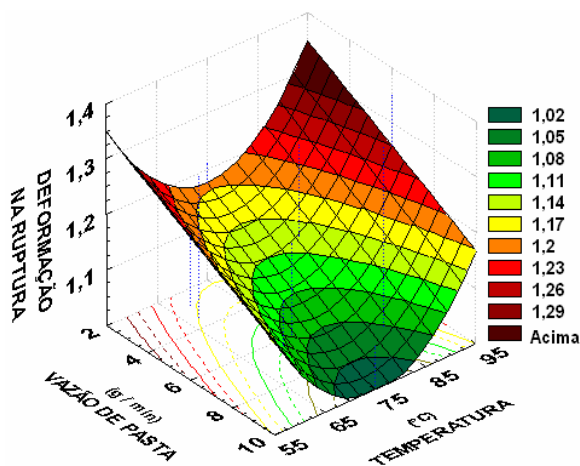


Figura 4.54 Superfície de resposta para prever a deformação na ruptura em função da temperatura e da vazão de pasta.

A maior contribuição para o aumento da deformação na ruptura foi devido ao aumento da temperatura do ar de secagem a partir de 75 °C. A partir desta temperatura ocorre a desnaturação da ovalbumina, que desempenha importante papel na formação da rede elástica dos géis de albúmen. O aumento da vazão de pasta contribuiu para a diminuição da deformabilidade dos géis, mas de forma linear e em menor intensidade, quando foram observadas as menores deformações na ruptura para a combinação de 10,0 g/min de vazão de pasta e 75 °C de condição do ar de secagem. As maiores deformações na ruptura foram observadas quando as condições do ar de secagem foram de temperaturas extremas (95 e 55 °C) combinadas com baixa vazão de pasta (2,0 g/min). As propriedades físicas e estruturais dos géis de proteínas globulares induzidas pelo calor podem variar muito e são dependentes das condições de aquecimento, da concentração de proteína e do pH (TAKEUCHI, 2003). No presente trabalho, a rápida remoção da umidade devido a maior capacidade de secagem ou um tempo maior de residência da clara de ovo no interior do secador promoveram o aumento da deformação na ruptura.

A deformação da ruptura foi correlacionada com a tensão na ruptura (Figura 4.55), sendo observado que estas propriedades são diretamente proporcionais, ou seja, géis mais fortes romperam a mais elevadas deformações ou mostraram maior deformabilidade.

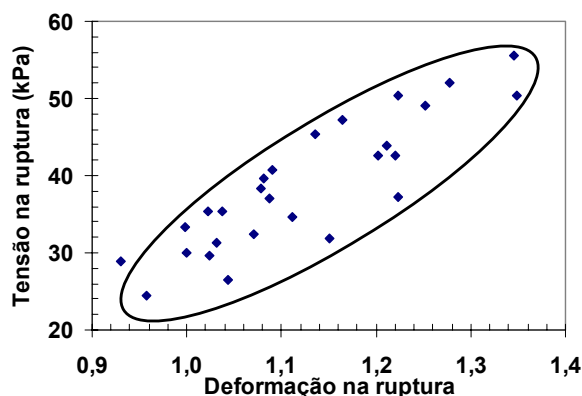


Figura 4.55 Correlação entre tensão e deformação na ruptura de géis formados por tratamento térmico de albúmen obtido em secador de leito de jorro fluidizado.

4.7 Otimização global do sistema

O uso da metodologia de planejamento experimental permitiu verificar a influência simultânea das diferentes condições de secagem sobre as respostas ou variáveis dependentes estudadas. Os efeitos das variáveis independentes foram diferentes para cada resposta estudada, dificultando a avaliação de quais condições seriam as mais adequadas para a secagem de albúmen em leite de jorro fluidizado. Para avaliar as respostas simultaneamente e encontrar as condições ótimas de operação das variáveis independentes foi aplicada a técnica estatística denominada desejabilidade, de forma a otimizar o processo de secagem do albúmen. As indicações dos valores relacionados às respostas é dada pelo índice de desejabilidade (d). Quanto mais próximo de 1, a resposta é altamente desejada e quando este valor se aproxima a zero é totalmente indesejada. Os valores desejáveis foram definidos em função de serem melhores condições de processo e da qualidade do produto. Na Tabela 4.34 são apresentados os valores mínimos e máximos de cada resposta avaliada e sua desejabilidade.

Tabela 4.34 Valores mínimos e máximos das variáveis dependentes e sua desejabilidade (d) para otimização global do sistema

Resposta avaliada		Mínimo		Máximo		Unidade
		Valor	d	Valor	d	
Umi. part.*	Base do jorro	8,00	0	16,91	1	%
	Fonte do jorro	9,54	0	20,88	1	%
	Região anular	9,27	0	18,08	1	%
Teor de umidade do pó		3,38	0	6,65	1	%
M _{SR}	Base do jorro	5,90	1	17,98	0	g/kg
	Fonte do jorro	6,11	1	12,68	0	g/kg
	Região anular	5,55	1	14,92	0	g/kg
	Após 60'	0,44	1	7,60	0	g/kg
Eficiência		57,9	0	89,38	1	%
Cor do pó	L*	89,74	0	92,74	1	-
	H*	93,43	1	98,10	0	°
	C*	9,67	0	15,40	1	-

Tabela 4.33 Valores mínimos e máximos das variáveis dependentes e sua desejabilidade (d) para otimização global do sistema

Cor da Solução	L*	42,72	0	80,32	1	-
	H*	73,22	0	87,45	1	°
	C*	48,34	0	55,50	1	-
Conal- bumina	T ₀	55,61	-	60,67	-	°C
	ΔH	0,55	0	5,38	1	J/g
	T _d	59,60	-	62,25	-	°C
	GD	35,40	1	93,40	0	%
Oval- bumina	T ₀	75,21	-	76,86	-	°C
	ΔH	11,34	0	17,77	1	J/g
	T _d	81,00	-	82,27	-	°C
	GD	16,30	1	46,60	0	%
Proteína		77,09	-	86,47	-	%
Solubilidade		75,93	0	98,89	1	%
T _s		59,90	1	70,30	0	°C
G ₀		6,37	0	11,93	1	kPa
E _e		0,11	0	0,24	1	kPa
Tempo de relaxação		403,00	0	595,90	1	s
Viscosidade de Maxwell		79,30	0	196,30	1	kPa.s
E		27,20	0	62,17	1	kPa
Tensão na ruptura		23,39	0	61,79	1	kPa
Deformação na ruptura		0,93	0	1,35	1	-

OBS: *Teor de umidade do material aderido às partículas inertes; M_{SR}: Matéria seca retida pelas partículas inertes; (-) respostas não utilizadas na otimização do processo.

O método de otimização fornece os melhores níveis para as variáveis independentes para gerar as respostas desejadas. Neste trabalho procurou-se otimizar as variáveis do processo de secagem para obter as melhores respostas relacionadas ao rendimento e à qualidade do produto obtido. Na Figura 4.56 são apresentados os resultados da desejabilidade global do sistema para cada variável independente.

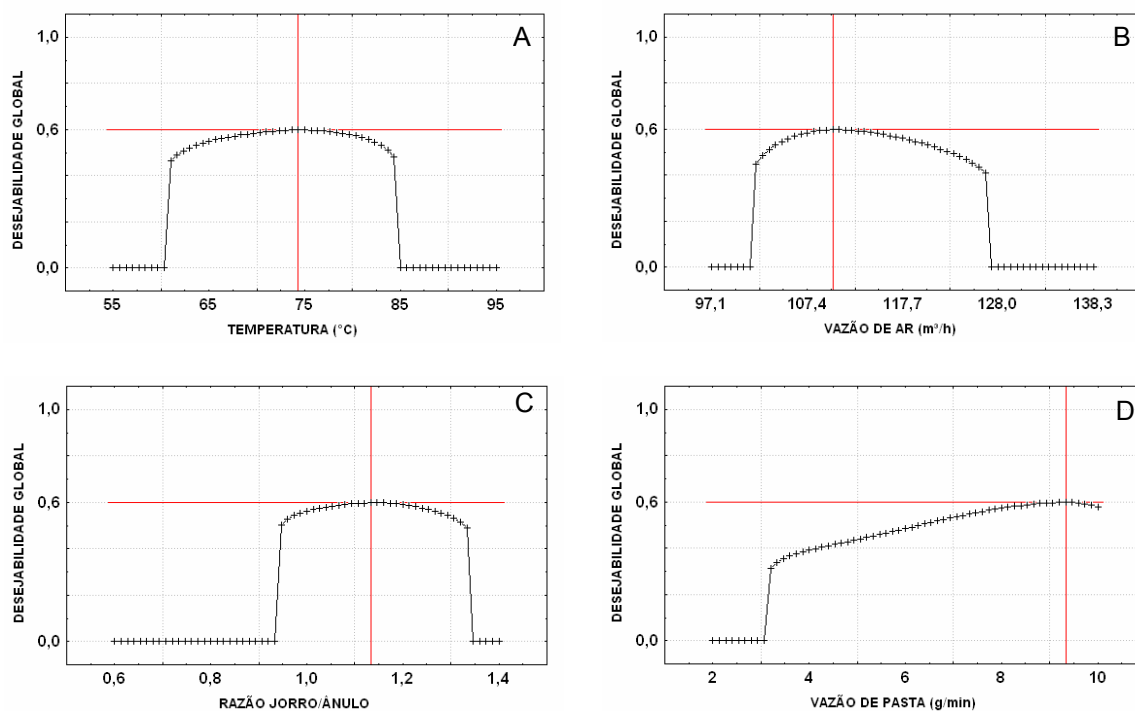


Figura 4.56 Índices de desejabilidade global em função dos níveis de (A) temperatura, (B) vazão de ar, (C) razão vazão de jorro/vazão de ânulo e (D) vazão de pasta.

Pelos gráficos, nota-se uma boa desejabilidade global, quando nas condições apresentadas se alcança o valor máximo de 60% das respostas desejadas. A Tabela 4.35 indica os valores ótimos da solução global dos parâmetros para a melhor resposta possível e na Figura 4.57 é apresentada a variação da desejabilidade em função das interações entre as variáveis independentes.

Tabela 4.35 Solução global para as variáveis independentes para gerar as respostas desejadas

Variável independente	Valor ótimo
Temperatura	73,7 °C
Vazão de ar	110,8 m³/h
Razão vazão de jorro/vazão de ânulo	1,1
Vazão de pasta	9,2 g/min

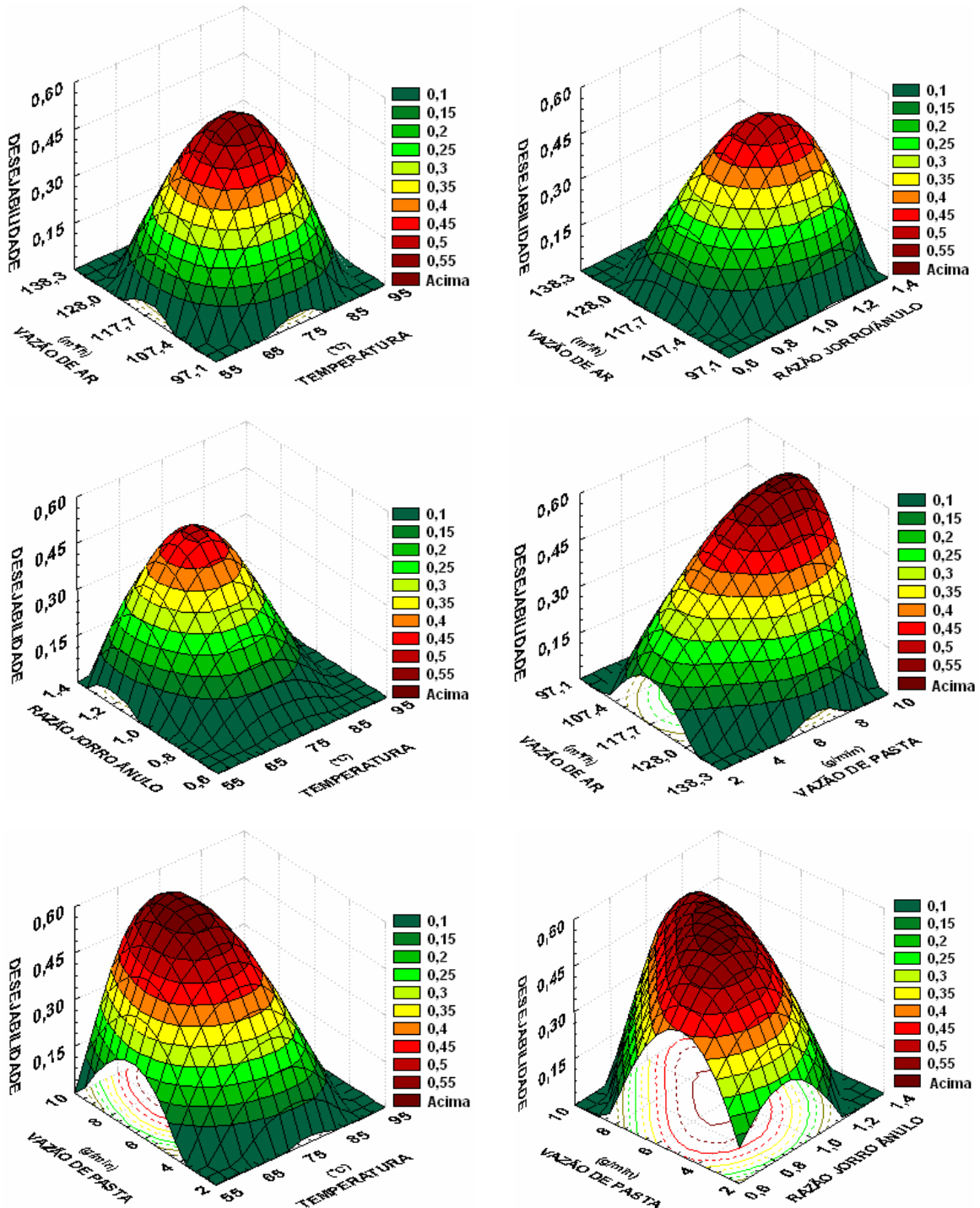


Figura 4.57 Desejabilidade global em função das diversas interações entre as variáveis independentes.

É possível observar pela Figura 4.57 a alta dependência da desejabilidade global do ponto ótimo, pois quando se afasta deste, rapidamente a

desejabilidade diminui para todas as interações e as condições ótimas não são mais atingidas. Na Tabela 4.36 são apresentados os valores ótimos das variáveis dependentes obtidos pela otimização global do sistema.

Tabela 4.36 Valores ótimos das variáveis dependentes obtidos pela otimização global do sistema

	Resposta avaliada	Resposta otimizada	Valor desejado	Diferença (%)
Umi. part.*	Base do jorro	13,75 %	16,91 %	18,7
	Fonte do jorro	13,56 %	20,88 %	35,1
	Região anular	16,18 %	18,08 %	10,5
Teor de umidade do pó		4,25 %	6,65 %	36,1
M_{SR}	Base do jorro	11,03 g/kg	5,90 g/kg	86,9
	Fonte do jorro	9,97 g/kg	6,11 g/kg	63,2
	Região anular	9,79 g/kg	5,55 g/kg	76,4
	Após 60'	1,95 g/kg	0,44 g/kg	343,2
Eficiência		74,43 %	89,38 %	16,7
Cor do pó	L*	91,02	92,74	1,9
	H*	93,80 °	93,43 °	0,4
	C*	12,96	15,40	15,8
Cor da Solução	L*	80,29	80,32	0,0
	H*	86,57 °	87,45 °	1,0
	C*	50,92	55,50	8,3
Conal- bumina	T ₀	-	-	-
	ΔH	4,81 J/g	5,38 J/g	10,6
	T _d	-	-	-
	GD	42,16 %	35,40 %	19,1
Oval- bumina	T ₀	-	-	-
	ΔH	15,82 J/g	17,77 J/g	11,0
	T _d	-	-	-
	GD	25,55 %	16,3 %	56,7
Proteína		-	-	-
Solubilidade		98,22 %	98,89 %	0,7
T _s		62,04 °C	59,90 °C	3,6
G ₀		8,02 kPa	11,93 kPa	32,8
E _e		0,19 kPa	0,24 kPa	20,8
Tempo de relaxação		459,55 s	595,90 s	22,9
Viscosidade de Maxwell		164,56 kPa.s	196,30 kPa.s	16,2
E		39,55 kPa	62,17 kPa	36,4
Tensão na ruptura		45,64 kPa	61,79 kPa	26,1
Deformação na ruptura		1,23	1,35	8,9

A Tabela 4.36 mostra que a secagem nas condições ótimas apresentaria uma média de 14,5% de umidade do material retido pelas partículas em três pontos distintos do leito. O produto obtido em pó teria 4,25% de teor de umidade e durante a secagem a média de retenção de matéria seca pelas partículas inertes seria de 10,3 g/kg de partícula e após 60 minutos sem alimentação de pasta este valor cairia para 1,95 g/kg, obtendo-se desta forma uma eficiência de coleta de matéria seca pelo ciclone de 74,4%. O grau de desnaturação seria de 42,16% e 25,55% para a conalbumina e ovalbumina respectivamente, o que conduziria a uma solubilidade protéica em água de 98,22%. Géis térmicos obtidos a partir do aquecimento destas soluções apresentariam tensão na ruptura de 45,64 kPa e sua deformabilidade na ruptura seria de 1,23. Assim, estas seriam as respostas que se obteriam nas condições ideais de secagem em leito de jorro fluidizado com partículas inertes em processo contínuo, de maneira que a qualidade do produto fosse elevada.

5 CONCLUSÕES

O processo de secagem da clara de ovo em leito de jorro fluidizado envolve o prévio aquecimento do ar e posterior umidificação do ar no interior do leito. A análise das temperaturas do ar+esferas inertes em três pontos no interior do leito mostrou que além do aumento da temperatura do ar de secagem, o aumento da vazão de ar e o decréscimo na vazão de pasta favoreceram o aumento da temperatura na região da fonte do jorro e na região anular. Na base do jorro, além do aumento da temperatura do ar de secagem, o decréscimo na razão da vazão de ar do jorro/vazão de ar do ânulo favoreceu o aumento da temperatura do ar+esferas inertes. O teor de umidade do material retirado na base do jorro não foi afetado pelas condições de secagem, sendo observado um valor médio de 11,62%. No entanto, os teores de umidade do material aderido às esferas retirado na fonte do jorro e na região anular foram afetados pela temperatura e vazão total de ar de secagem, quando o modelo matemático prediz para condições extremas de baixa temperatura (55°C) e baixa vazão de ar de secagem (97,1 m³/h), um valor máximo de 20% b.u.. O monitoramento das condições psicrométricas mostrou que a umidade relativa do ar no interior do leito variou de 6,1 % na maior temperatura do ar fluidizante (95 °C), até 27,4% para a menor temperatura do ar fluidizante (55°C). Concluiu-se que nas condições de secagem estudadas, o processo de secagem não atingiu a temperatura de bulbo úmido ou a saturação do leito que pode levar ao colapso do sistema, sendo estas condições adequadas para a secagem de clara de ovo em leito de jorro fluidizado em processo contínuo.

A análise de efeitos das condições de secagem sobre o teor de umidade do produto mostrou que combinações com maior capacidade de retirada de água levaram a menores teores de umidade do produto em pó, dado que as umidades de equilíbrio tendem a ser menores em função de temperaturas mais elevadas e maiores velocidades de circulação do ar.

As partículas inertes retiradas do interior do jorro uma hora após o início da secagem, em geral, apresentaram menor retenção de matéria seca quando as condições de secagem foram de 65 a 75 °C de temperatura, com maior vazão de ar e menor vazão de pasta. A diminuição ou o aumento da temperatura fizeram com que a matéria seca aderida aumentasse, devido a menor capacidade de secagem e a desnaturação parcial das proteínas, respectivamente. As partículas inertes retiradas do leite uma hora após o final da alimentação apresentaram as menores taxas de retenção para condições de secagem de 55 °C de temperatura e 8 g/min de vazão de pasta. As condições de secagem com altas temperaturas e baixas vazões de pasta apresentaram maior retenção de matéria seca nas esferas inertes refletindo em menores índices de recuperação de matéria seca pelo ciclone.

Quanto a cor, o pó obtido apresentou índice de luminosidade (parâmetro L^* , Sistema CIELAB) extremamente claro, o qual não foi afetado pelas diferentes condições de secagem. O ângulo de tom (parâmetro H^*) foi próximo de 90°, o que significa cor predominantemente amarela. A cromaticidade (parâmetro C^*) foi mais intensa quando as condições de secagem foram de baixas temperaturas e vazão total de ar, bem como alta vazão de pasta, diminuindo para baixas temperaturas e vazões de pasta combinadas com alta vazão total de ar, o que foi caracterizado como tendência de escurecimento do produto. Quando diluído em água destilada, o índice de luminosidade foi menor, podendo ser atribuído a uma maior intensificação do croma, que foi superior quando comparado ao croma do pó. O ângulo de coloração foi em média 82,8°, sendo também próximo do amarelo.

A temperatura foi a única condição de processo que exerceu efeito significativo sobre o grau de desnaturação da conalbumina e da ovalbumina sendo de maior intensidade na conalbumina. A desnaturação das proteínas mostraram correlação direta com a solubilidade protéica em solução aquosa, sendo que uma maior severidade do processo de secagem levou a uma diminuição da solubilidade em consequência da desnaturação parcial das proteínas.

O processo de gelificação verificado por meio de ensaios reológicos dinâmicos mostrou que a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura foi afetada pela temperatura e pela vazão de pasta, pois elevadas temperaturas do ar de secagem combinadas com baixas vazões de pasta aumentaram a temperatura de início de desenvolvimento da estrutura e, conseqüentemente, diminuíram o valor do módulo elástico G_0 .

Os géis térmicos produzidos a partir de soluções de albúmen seco em leite de jorro fluidizado apresentaram as maiores tensões na ruptura ou dureza quando as condições de secagem foram de elevada temperatura combinada com baixa vazão de pasta. Estes géis apresentaram as maiores deformações na ruptura ou deformabilidade quando a condição de secagem foi de alta temperatura combinada com baixa vazão de pasta.

O uso do planejamento experimental com a metodologia de superfície de resposta, utilizando quatro variáveis independentes, foi fundamental para avaliar o efeito das condições de secagem em leite de jorro fluidizado sobre o processo e o produto obtido. Esta metodologia diminuiu significativamente o número de experimentos e se mostrou eficiente para conhecer a relação de causa e efeito das condições de processo sobre as respostas.

Os parâmetros que mais influenciaram nas variáveis analisadas foram a temperatura, seguida pela vazão total de ar e vazão de pasta. A aplicação da técnica da desejabilidade permitiu avaliar as respostas simultaneamente e determinar as condições ótimas de operação do secador. Concluiu-se que os melhores níveis de operação para a obtenção de clara de ovo em pó do secador de leite de jorro fluidizado foram:

- Temperatura: 73,7 °C;
- Vazão de ar: 110,8 m³/h;
- Razão vazão de jorro/vazão de ânulo: 1,1, sendo 58,04 m³/h de vazão de jorro e 52,76 m³/h de vazão de ânulo; e
- Vazão de pasta de 9,2 g/min.

Nestas condições de secagem foi atendido o maior número de respostas ótimas, atingindo 60% do total desejado, destacando-se a eficiência de recuperação de matéria seca pelo ciclone, que foi estimada em 74,4%, o baixo grau de desnaturação da conalbumina (42,1%) e da ovalbumina (25,5%), resultando em elevado grau de solubilidade em solução aquosa que foi estimada em 98,2%. Estas soluções teriam sua temperatura de início de formação da estrutura do gel estimada em 62,04 °C e os géis formados em banho de água a 80 °C/30 min teriam tempo de relaxação estimado em 459,5 s, tensão na ruptura de 45,64 kPa com deformabilidade de 1,23.

O uso da metodologia do planejamento experimental associado com a técnica de desejabilidade possibilitou a determinação das variáveis que exercem maior influência no desempenho de um processo com inúmeras respostas. Assim, com um número reduzido de experimentos foram obtidas as condições ideais de secagem de albúmen em leite de jorro fluidizado com partículas inertes em processo contínuo, com boa eficiência de processo e produto com elevada qualidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.O.A.C. - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 15. ed. Washington, 109 p. 1995.
2. AKTON ASSOCIATES INCORPORATED. **Akton Psychrometric Chart**. 1999. disponível em: <<http://aktonassoc.com/download.htm>>. Acesso em 25 out. 2005.
3. ALONSO-SALCES, R. M.; GUYOT, S.; HERRERO, C.; BERRUETA, L. A.; DRILLEAU, J.F.; GALLO, B. e VICENTE, F. Chemometric classification of Basque and French ciders based on their total polyphenol contents and CIELab parameters. **Food Chemistry**, v.91, n.1, p.91-98, 2005.
4. ALSINA, O. L. S.; LIMA, M. R. e MORAIS, V. L. M. Estudo das variáveis fluidodinâmicas na secagem de polpa de acerola em leito de jorro convencional. In: **XXIV ENEMP**, Uberlândia-MG, p. 289-294. 1996.
5. ARNTFIELD, S. D.; MURRAY, E. D.; ISMOND, M. A. H. e BERNATSKY, A. M. Role of the thermal denaturation-aggregation relationship in determining the rheological properties of heat-Induced networks for ovalbumin and vicilin. **Journal of Food Science**, v.54, n.6, p.1624-1631, 1989.
6. BARNES, H.A.; HUTTON, J. F. e WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
7. BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas –SP, Editora da Unicamp, 2001.
8. BEVERIDGE, T.; JONES, L. e TUNG, M. A. Progel and Gel Formation and Reversibility of Gelation of Whey, Soybean, and Albumin Protein Gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.32, n.2, p.307-313, 1984.
9. BIRD, R. B.; STEWART, W. E. e LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. John Wiley & Sons Inc, 1960. 780p
10. CALADO, V. e MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. E-Papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro, 2003, 260p.
11. CHANG, Y.I. e CHEN, T.C. Functional and gel characteristics of liquid whole egg as affected by pH alteration. **Journal of Food Engineering**, v.45, n.4, p.237-241, 2000.

12. CHATTERJ, A. Spout-fluid bed technique. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.9, n.2, p.340-341, 1970.
13. CHEFTEL, J. C., CUQ, J. L., LORIENT, D. **Proteínas alimentares**. Ed. Acribia S. A. Zaragoza. 1989.
14. CHRIST, D., TAKEUCHI, K. P., CUNHA, R. L. Effect of Sucrose Addition and Heat Treatment on Egg Albumen Protein Gelation. **Journal of Food Science**, v.70, n.3, p.230-238, 2005
15. CLARK, A. H. e ROSS-MURPHY, S. B. The concentration-dependence of bio-polymer gel modulus. **British Polymer Journal**, v.17, n.2, p.164-168, 1985.
16. COBOS, A.; HOZ, L. DE LA; CAMBERO, M. I. e ORDÓÑEZ, J. A. Dietary modification and hen strain dependence of egg yolk lipids. **Food Research International**, v.28, n.1, p.71-76, 1995.
17. COSTEL, E.; FISZMAN, S. M. e DURÁN, L. Propriedades físicas I: Reología de sólidos y textura. In: AGUILERA, J. M. (ed) **Temas en Tecnología de Alimentos**. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. volume 1 Capitulo 6, p 214-260.
18. CROGUENNEC, T.; NAU, F. e BRULE, G. Influence of pH and salts on egg white gelation. **Journal of Food Science**, v.67, n.2, p.608-614, 2002
19. CUNHA, R. L.; MAIALLE, K. G. e MENEGALLI, F. C. Evaluation of the drying process in spouted bed and spout fluidized bed of xanthan gum: focus on product quality. **Powder Technology**, v.107, n.3, p.234-242, 2000.
20. CUNHA, R. L., CRUZ, A. G., MENEGALLI, F. C. Effect of operating conditions on the quality of mango pulp dried in a spout fluidized bed. **Drying Technology**, (No prelo), 2005.
21. DALGLEISH, J. McN. **Freeze-drying for the food industries**. New York: Elsevier, 1990.
22. DAS, K. P. e KINSELLA, J. E. Effect of heat denaturation on the adsorption of beta-lactoglobulin at the oil-water interface and on coalescence stability of emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.139, n.2, p.551-560, 1990.
23. DERRINGER, G., e SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n.4, p.214-219, 1980.

24. DONOVAN, J. W.; MAPES, C. J.; DAVIS, J. G. e GARIBALDI, J. A. Differential Scanning Calorimetric Study of Stability of Egg-White to Heat Denaturation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.26, n.1, p.73-83, 1975.
25. FEDERAÇÃO DA AGRICULTURA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAESP. Avicultura de Postura. **Informe Departamento Econômico**. n. 49. p. 4, 2002.
26. FERREIRA, J. A., ANDRADE, T. C. M., MANCINI, M. C., SCHEID, C. M. Obtenção de concentrado de feijão em pó em leito de jorro bidimensional. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra**. Vol. 22 (1):105-112, 2002.
27. FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641p.
28. FRANKE, K. e KIEBLING, M. Influence of spray drying conditions on functionality of dried whole egg. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. n. 82, p. 1837-1841. 2002.
29. GIBOREAU, A., CUVELIER, G. & LAUNAY, B.; Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, n. 25, p. 119-37; 1994.
30. GIESE, J.; Color measurements in foods as a quality parameter. **Food Technology**, v.54, n.2, p.62-65; 2000.
31. GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-- 1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**, v.63, n.3, p.409-415. 1998.
32. GOSAL, W. S. e ROSS-MURPHY, S. B. Globular protein gelation. **Current Opinion In Colloid & Interface Science**, v.5 n.3-4, p. 188-194. 2000.
33. GRACE, J. R. e MATHUR, K. B. Height and Structure of Fountain Region above Spouted Beds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.56, n.5, p.533-537, 1978.
34. GRAESSLEY, W. W. Viscoelastic and flow in polymers melts and concentrated solutions. In: **Physical properties of polymers**. Washington, D.C.: American Chemical Society, p.97-153. 1984.
35. GRBAVCIC, Z. B., ARSENIJEVIC, Z. L., GARIC-GRULOVIC, R. V. Drying of slurries in fluidized bed of inert particles, **Drying Technology**, v.22, n.8, p.1793-1812, 2004.

36. GUEDES, P. P., **Coordenação e desempenho da cadeia avícola**
Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/?/artigos/2003/artigo-2003-n031.html>>. Acesso em: 19/10/2005.
37. HADZISMAJLOVIC, D. Z. E.; POVRENOVIC, D. S.; GRBAVIC, Z. B.; VUKOVIC, D. V. e LITTMAN, H. Spout-fluid bed for dilute solutions containing solids. In: **Fluidization IV**, Proceedings of the Fourth Engineering Foundation Conference on Fluidization, Austrália, p. 277-284. 1989.
38. HALL, G. M. **Methods of testing protein functionality**. Blackie Academic & Professional. 1996. 225p.
39. HAMMERSHOJ, M.; PETERS, L. V. e ANDERSEN, H. J. The significance of critical processing steps in the production of dried egg albumen powder on gel textural and foaming properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, n.9, p.1039-1048, 2004.
40. HANDA, A. e KURODA, N. Functional improvements in dried egg white through the Maillard reaction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, n.5, p.1845-1850, 1999.
41. HANDA, A.; HAYASHI, K.; SHIDARA, H. e KURODA, N. Correlation of the protein structure and gelling properties in dried egg white products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.8, p.3957-3964, 2001.
42. HANDPRINT. **Modern color models**. Disponível em: <http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html#CIELAB>>. Acesso em: 20/10/2005.
43. HART, R., Stable protein foams: A new technology with new uses. **Prepared Foods**. v. 158, n 6 p 71-72, 1989.
44. HILL, B.; ROGER, Th. e VORHAGEN, F. W. Comparative analysis of the quantization of color spaces on the basis of the CIELAB color-difference formula. **ACM Transactions on Graphics**, v.16, n.2, p.109-154, 1997.
45. HUDSON, H. M., DAUBERT, C. R., e FOEGEDING, E. A. Rheological and physical properties of derivitized whey protein isolate powders. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.48 n.8, p.3112-3119, 2000.
46. INSTITUTO ADOLFO LUTZ - I.A.L. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, v. 1, 1976.

47. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA - I.B.G.E.
Sistema I.B.G.E. de recuperação automática - Sidra: Sistema I.B.G.E. de recuperação automática - Sidra. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=74>>. Acesso em: 09/01/2006.
48. KAVANAGH, G. M. e ROSS-MURPHY, S. B. Rheological characterisation of polymer gels. **Progress in Polymer Science**, v.23, n.3, p.533-562, 1998.
49. KHALID, M. e MUJUMDAR, A. S. Aerodynamics and drying characteristics of an agitated fluidized bed dryer. In: **Drying'82**, p. 61-66. 1982.
50. KOCH, W.H e LICHT, W., New design approach boosts cyclone efficiency **Chemical Engineering**. n.7, p.80, 1977.
51. KULMYRZAEV, A.; BRYANT, C. e MCCLEMENTS, D. J. Influence of sucrose on the thermal denaturation, gelation, and emulsion stabilization of whey proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.5, p.1593-1597, 2000.
52. KUTSAKOVA, V. E., Drying of liquid and pasty products in a modified spouted bed of inert particles **Drying Technology** v.22, n.10, p.2343-2350, 2004.
53. KWOK, K. C.; MacDOUGALL, D. B. e NIRANJAN, K. Reaction kinetics of heat-induced colour changes in soymilk. **Journal of Food Engineering**, v.40, n.1-2, p.15-20, 1999.
54. LABUZA, T. P., Technology improves on the sun. **Food Technol-Chicago** v.30, n.6, p. 37-46, 1976.
55. LE DENMAT, M.; ANTON, M. e GANDEMER, G. Protein denaturation and emulsifying properties of plasma and granules of egg yolk as related to heat treatment. **Journal of Food Science**, v.64, n.2, p.194-197, 1999.
56. LECHEVALIER, V.; PÉRINEL, E.; JEANTET, R.; LESAFFRE, C.; CROGUENNEC, T.; GUÉRIN-DUBIARD, C. e NAU, F. Statistical analysis of effects of industrial processing steps on functional properties of pasteurized liquid egg white. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 85, n. 5, p. 757-769, 2005.
57. LEE, W. C. e CHEN, T. C. Effects of drying temperature and desugarization on gelation characteristics of egg white solids. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.23, n.4, p.349-353, 1999.
58. LUCEY, J. A. e SINGH, H. Formation and physical properties of acid milk gels: a review. **Food Research International**, v.30, n.7, p.529-542, 1997.

59. MADONNA, L. A.; BOORNAZIAN, L.; BENDEL, B. K. e GEVEKE, D. Some characteristics of spout fluid beds. Verziroglou, **International Conference on Alternative Energy Sources**. v.6, p. 257-282. 1980.
60. MAIALLE, K. G. **Construção de um secador de jorro fluidizado bidimensional e análise da sua fluidodinâmica**. 108 p. Dissertação (Mestrado em Eng. De Alimentos) – Faculdade de Eng. De Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.
61. MARTINEZ, L. A.; BRENNAN, J. G. e NIRANJAN, K. Drying of liquids in a spouted bed of inert particles: Heat transfer studies. **Journal of Food Engineering**, v.20, p.135-148, 1992.
62. MARITNS, S. S. Situação e perspectiva da avicultura de postura. **Informações Econômicas**. v.32, n. 12, p. 48-52, 2002.
63. MATTHUR, K. B. e EPSTEIN, N. Dynamics of spouted beds. **Advances in Chemical Engineering**. New York: Academic Press, 1974.
64. MATTHUR, K. B.; GISHLER, P. E. A technique for concerting gases with coarse solids particles. **Academic International Chemical Engineering Journal**. v.1, n. 2, p. 157-64, 1955.
65. MEDEIROS, M. F. D.; ROCHA, S. C. S.; ALSINA, L. S.; JERÔNIMO, C. E. M.; MEDEIROS, U. K. L. e MATA, A. M. L. da. Drying of pulps of tropical fruits in spouted bed: effect of composition on dryer performance. **Drying Technology**. v.20, n.4-5, p. 855–881, 2002.
66. MINE, Y. Recent advances in the understanding of egg white protein functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v.6, n.7, p.225-232, 1995.
67. MORR, C. V.; GERMAN, B.; KINSELLA, J. E.; REGENSTEIN, J. M.; VANBUREN, J. P.; KILARA, A.; LEWIS, B. A. e MANGINO, M. E. A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, v.50, n.6, p.1715-1718, 1985.
68. MUJUMDAR, A. S. Spouted bed technology - A brief review. São Carlos, **Anais do X Encontro sobre Escoamento de Meios Porosos**. v.2, 1982.
69. OLIVA, A.; SANTOVEÑA, FARIÑA, J.; e LLABRÉS, M. Effect of high shear rate on stability of proteins: kinetic study. **Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. n.33, p.145-155, 2003.
70. PATROSE, B. e CARAM, H. S. The mechanics of particles motion in a grid jet. In: **AIChE Meeting**, São Francisco, 1984.

71. PASSOS, M. L.; TRINDADE, A. L. G.; D'ANGELO, J. V. H. e CARDOSO, M. Drying of black liquor in spouted bed of inert particles. **Drying Technology**, v.22, n.5, p.1041-1067, 2004.
72. PELEG, M. e NORMAND, M. D. Comparison of two methods for stress-relaxation data presentation of solid foods. **Rheologica Acta**, v.22, n.1, p.108-113, 1983.
73. QUIAN, S. D. e GU, P. Z. The experimental study of rotatory stream fluidized bed drying. In: **FLUIDIZATION VII**, Proceedings of the Seventh Engineering Foundation Conference on Fluidization, Austrália, p. 865-873. 1992.
74. RAOULT-WACK, A. L.; LAFONT, F.; RÍOS, G. e GUILBERT, S. Osmotic dehydration: Study of mass transfer in terms of engineering properties. In: **DRYING'89**, New York, A. S. Mujumdar e M. Roques (Eds): Hemisphere. 1989.
75. RELKIN, P.; MEYHEUC, T.; LAUNAY, B. e RAYNAL, K. Heat-induced gelation of globular protein mixtures - A DSC and scanning electron microscopic study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.51, n.3, p.747-755, 1998.
76. RENKEMA, JACOB A. M.S.; LAKEMOND, CATRIONA M.M.; DE JONGH, HARMEN H.J.; GRUPPEN, HARRY e VAN VLIET, TON The effect of pH on heat denaturation and gel forming properties of soy proteins. **Journal of Biotechnology**, v.79, n.3, p.223 - 230, 2000.
77. REYES, A.; DIAZ, G. e BLASCO, R. Slurry drying in gas-particle contactors: Fluid-dynamics and capacity analysis. **Drying Technology**, v.16, n.1-2, p.217-233, 1998.
78. ROCHA, S. C. S.; TARANTO, O. P. e AYUB, G. E. Aerodynamics and heat-transfer during coating of tablets in two-dimensional spouted bed. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.73, n.3, p.308-312, 1995.
79. ROMANOFF, A. L. e ROMANOFF, A. J. **The avian egg**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1963. 918p.
80. ROSS-MURPHY, S. Reversible and irreversible biopolymer gels—structure and mechanical properties. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, 102, 1534-9, 1998.
81. SANTOS, V. M. S.; FERREIRA, W. R. e PINTO, R. L. U. F. Simulação e otimização do processo de secagem de frutas em um secador de tipo túnel concorrente. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.22, n.1, p.23-32, 1997.

82. SAVOIE, V. J. e ARNTFIELD, S. D. Effect of pH and cations on the thermally induced gelation of ovalbumin. **Journal of Texture Studies**, v.27, n.3, p.287-306, 1996.
83. SGARBIERI, V. C. Propriedades funcionais de proteínas em alimentos. **Boletim da SBCTA**, v.32, n.1, p.105-126, 1998.
84. SHILTON, N. C. e NIRANJAN, K. Fluidization and its applications to food-processing. **Food Structure**, v.12, n.2, p.199-215, 1993.
85. SILVA, J. C. T. A avicultura de postura em 2005. **Mercado de ovos**. Disponível em: <http://www.avesovos.com.br/m_ovos_analise.html>. Acesso em: 09/01/2006.
86. SPITZNER NETO, P. I.; CUNHA, F. O. e FREIRE, J. T. The influence of paste feed on the minimum spouting velocity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.18, n.3, p.243-251, 2001.
87. SPITZNER NETO, P. I.; CUNHA, F. O. e FREIRE, J. T. Effect of the presence of paste in a conical spouted bed dryer with continuous feeding. **Drying Technology**, v.20, n.4-5, p.789-811, 2002.
88. STADELMAN, W. J. e COTERILL, O. J. **Egg Science and Technology**. 3.ed. Westport: AVI Publishers Company, 1986. 449p.
89. STATSOFT, INC. **STATISTICA for Windows [Computer program manual]**. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2000.
90. STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2.ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 428p .
91. SZENTMARJAY, T. Drying on inert particles in mechanically spouted bed. **Drying Technology**, v.13, n.4, p.1023-1026. 1995.
92. TAKEUCHI, K. P. Análises reológicas e calorimétricas de sistemas-modelo de proteínas do leite adicionados de carragena e sacarose. 154 p. Dissertação (Mestrado em Eng. De Alimentos) – Faculdade de Eng. De Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.
93. TARUNA I, JINDAL V. K. Drying of soy pulp (okara) in a bed of inert particles. **Drying Technology**. v.20 n.4-5, p.1035-1051. 2002.
94. VEGA-MERCADO, H.; GONGORA-NIETO, M. M. e BARBOSA-CANOVAS, G. V. Advances in dehydration of foods. **Journal of Food Engineering**, v.49, n.4, p.271-289, 2001.

95. WEIJERS, M.; SAGIS, L. M. C.; VEERMAN, C.; SPERBER, B. e VAN DER LINDEN, E. Rheology and structure of ovalbumin gels at low pH and low ionic strength. **Food Hydrocolloids**, v.16, n.3, p.269-276, 2002.
96. WRIGHT, D. J., Thermoanalytical methods in food research, **Critical Reports on Applied Chemistry**, v.5, p. 1–36, 1984.
97. WUNDERLICH, B., Temperature-modulated calorimetry in the 21st century. **Thermochimica Acta**. v.355, p.43-57, 2000.

ANEXO A

Tabela 1A Composição química do ovo de galinha

Componente	Ovo integral líquido	albúmen	Gema
Água	73,70	87,60	51,10
Proteínas	12,90	10,60	16,10
Gorduras	11,50	Traços	30,60
Carboidratos	1,10	1,10	1,00
Glicose	0,33	0,40	0,20
Cinzas	1,16	0,70	1,70
Ovo Integral líquido	~100,00	~64,00	~36,00

Fonte: STADELMAN e COTERILL, 1986.

Tabela 2A Evolução da produção de ovos de galinha no Brasil

Ano	Produção (1000 dúzias)
1979	1.221.253
1980	1.303.439
1982	1.382.016
1983	1.308.066
1984	1.606.972
1985	2.139.458
1990	2.050.667
1991	2.191.698
1992	2.199.083
1993	2.222.095
1994	2.307.708
1995	2.358.922
1996	2.287.621
1997	2.444.129
1998	2.315.899
1999	2.444.984
2000	2.515.773
2001	2.565.239
2002	2.579.213
2003	2.618.567
2004	2.693.220

Fonte: I.B.G.E., 2006.

ANEXO B

Artigo publicado em revista indexada

Effect of Sucrose Addition and Heat Treatment on Egg Albúmen Protein Gelation

DIVAIR CHRIST, KATIUCHIA P. TAKEUCHI, AND ROSIANE L. CUNHA

Journal of Food Science, 70 (3), E230-238, em abril de 2005

Effect of Sucrose Addition and Heat Treatment on Egg Albumen Protein Gelation

DIVAIR CHRIST, KATIUCHIA P. TAKEUCHI, AND ROSIANE L. CUNHA

ABSTRACT: Studies were conducted to evaluate the effect of sucrose (0% to 60% w/w) on the heat denaturation and gelation of egg albumen solutions (pH 7.0) by thermal analysis and rheological measurements. Temperature and frequency sweeps were carried out under small deformations to determine the temperature at which structure development began (T_g) and the storage modulus plateau (G_0), respectively. The latter was used to estimate the molecular weight of the internal chains between cross-links (M_c) using the rubber elasticity theory. Gels were prepared under several heat intensities (70, 80, and 90 °C/30 min), and the mechanical properties were determined under small (stress relaxation) and large (stress and strain at fracture) deformations. It was observed that increments in sucrose concentration could act in the stabilization of the proteins, promoting a significant increase in the onset values and temperature of denaturation. The gelling process showed a T_g increase with higher sucrose concentration. Gelation and the gel mechanical properties and network density showed a strong dependence on sucrose concentration and heat treatment temperature. In a general way, the sucrose promoted an improvement in the gel network up to a determined value of sugar concentration. At higher sugar concentrations, the values for the rheological properties decreased, which could be related to an incomplete unfolding of the ovalbumin under these conditions.

Keywords: egg albumen, sucrose, heat denaturation, rheology, gelation, rubber elasticity

Introduction

Egg albumen is widely used in food products because of its functional properties such as emulsification, foaming, and gelling. Such functional properties are attributed to the proteins that are the major constituents of the egg white. The native albumen solution is a complex mixture of 13 globular proteins. Ovalbumin is the largest constituent of the 3 major polymeric proteins (54% dry mass basis), while ovomucoid and ovotransferrin correspond to approximately 24% of the total protein content. Ovotransferrin is the most heat-labile protein in the egg white, and its coagulation occurs even at temperatures near 60 °C (Yamashita and others 1998).

Heat-induced gelation of egg white can be performed in 3 steps. The 1st is a change in the protein system caused by heat, increasing intermolecular interactions owing to the partial unfolding of protein molecules that expose the non-polar amino acids, normally buried in the hydrophobic interior of the molecules (Das and Kinsella 1990; Kulmyrzaev and others 2000b). Such exposure promotes an increase in the hydrophobic interactions between proteins, and this step can be considered the initial phase of the overall reaction. The 2nd step is the aggregation of protein molecules by sulphhydryl-disulphide interchange and sulphhydryl oxidation within the preformed aggregates and perhaps between the aggregates to form the gel network. This occurs when the attractive forces between the molecules are sufficiently strong to overcome the repulsive forces. The 3rd step is the occurrence of multiple hydrogen bonding that takes place on cooling (Beveridge and others 1984). Heat-induced gelling requires a critical minimum concentration of molecules to

form a gel network, a critical minimum time for the reaction to occur, and a minimal temperature to cause structural changes that ultimately produce a gel (Clark and Ross-Murphy 1985).

The quality of the protein gel network depends mainly on the physicochemical conditions of the medium (pH, ionic strength, type of salt and sugar addition) (Hickson and others 1982). The effect of pH is related to its action on the net protein charge, and it is important for the reactivity of the sulphhydryl groups, which is greater at high pH values (Torchinsky 1981) such as 7.0. However, in the presence of sucrose, ovalbumin showed a higher hydrophilicity at pH 7.0 and a resulting decrease in protein interactions (Antipova and others 1999). Sugars can alter the gelling mechanism of globular proteins in a number of ways: (1) increasing the temperature of protein gelling (Kulmyrzaev and others 2000a; Baier and McClements 2001)—such a result was attributed to the fact that a higher temperature had to be reached before the globular protein molecules unfolded when sucrose was present. (2) The presence of sugar might cause a slower gelation rate (Kulmyrzaev and others 2000a; Baier and McClements 2001; Rich and Foegeding 2000; Bryant and McClements 2000)—such an effect was ascribed to an increase in viscosity of the continuous phase, causing a decrease in the frequency of protein-protein encounters. (3) Sugars could also promote a significant increase in the rigidity of protein gels because heating for a long period of time at temperatures above the temperature of protein denaturation caused complete irreversible protein denaturation (Kulmyrzaev and others 2000a; Baier and McClements 2001). On the other hand, weaker network gels were found when they were induced by heating at temperatures below the temperature of protein denaturation (Bryant and McClements 2000; Kulmyrzaev and others 2000b) or for short periods of time (Baier and McClements 2001; Rich and Foegeding 2000), probably causing a partial unfolding of the globular proteins.

Knowledge of the complex gel network formation is of considerable interest and the theory of rubber elasticity has the potential

MS 20040591 Submitted 9/1/04, Revised 10/11/04, Accepted 12/19/04. Author Christ is with Unioeste, Univ. Estadual do Oeste do Paraná, CCET, Cascavel/PR, Brazil. Authors Christ, Takeuchi, and Cunha are with Unicamp, Univ. Estadual de Campinas, FEA, Campinas/SP, Brazil. Author Cunha is with Faculdade de Engenharia de Alimentos Unicamp, R. Monteiro Lobato, 80-Cx. Postal 6121 CEP:13083-862, Campinas/SP. Direct inquiries to author Cunha (E-mail: rosiane@fea.unicamp.br).

to offer quantitative characterization of such a process (Leonard and others 1999; Fu and Rao 2001). To derive gel network information from the rheological properties, the following relationship in terms of the storage modulus, G' , can be applied in frequency sweeps, when this modulus is almost constant (G_0) (Eq. 1) (Treloar 1975):

$$G' = \frac{\bar{n}RT}{M_c} \quad (1)$$

where ρ (kg/m^3) is the concentration of the polymer in the unswollen state, M_c ($\text{kg}/\text{g mol}$) is the average molecular weight of the polymer chains between adjacent cross-links, R ($8.314 \text{ N m}/\text{g mol K}$) is the universal gas constant, and T (K) is the absolute temperature. In a solvent-swollen polymer, the volume fraction of swollen polymer (v_2) in the polymer-solvent mixture needs to be considered. In this case, the relationship between G' and M_c is given by Eq. 2 (Treloar 1975). The theory of rubber elasticity can also be expressed in terms of the elasticity modulus (E).

$$G' = \frac{E}{3} = \frac{\bar{n}RT}{M_c} \sqrt[3]{v_2} \quad (2)$$

Hsieh and Regenstein (1992a, 1992b) evaluated the elastic properties of egg protein gels using the theory of rubber elasticity for data obtained from uniaxial compression. The results suggested that 3.9 covalent disulfide cross-links per ovalbumin molecule and 3 secondary bonds were formed on gelling. Fu and Rao (2001) also evaluated the average molecular weight of chains between cross-links of low-methoxyl pectin gels with sucrose addition from frequency shear sweep data. At a fixed pectin concentration, M_c decreased with increase in the amount of added sucrose. These results allowed evaluation of the important role of hydroxyl groups of sucrose on gel formation and that sucrose may stabilize the structure of junction zones.

The main purpose of this study was to investigate the effect of sugar addition (0% to 60% w/w) and heat treatment temperatures (70, 80, and 90 °C for 30 min) on the gelation process of heat-induced albumen gels at pH 7.0. The gelation process was followed by monitoring the dynamic rheological properties under controlled heating, determining the gelation temperature. The equilibrium rheological properties were evaluated at the heat treatment temperatures (frequency sweeps) and after formation of the gel network (cooled and maintained at 10 °C for 12 h) under uniaxial compression. The theory of rubber elasticity was used to calculate the average molecular weight of the internal chain (M_c) from the elasticity modulus and plateau modulus (G_0). The thermal properties were also determined to evaluate the effect of solvent changes on protein denaturation.

Materials and methods

Materials

Egg albumen was separated from White Leghorn hen eggs within 1 d of laying and diluted (1:3) in deionized water. The pH was adjusted to 7.0 with 2 N HCl. The solution was gently stirred and maintained at 4 °C for 12 h to allow for ovomucin precipitation. The insoluble material was removed by centrifugation (Centrifuge MLW, Model T 62.1, Leipzig, Germany) at $1400 \times g$ for 15 min. The albumen obtained was freeze-dried and stored at 4 °C until examined (Famelart and others 2003). The protein content (80% w/w) was

estimated by the Kjeldahl procedure (AOAC 1995), and the results converted using a factor of 6.25 (Morr and others 1985). The true density of the freeze-dried egg albumen powder was $1355.9 \pm 2.9 \text{ kg}/\text{m}^3$, determined by helium pycnometry (AccuPyc 1330 v. 2.02-2399, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Ga., U.S.A.). Sucrose was purchased from Synth (São Paulo, Brazil).

Preparation of solutions

Sucrose at different concentrations of 0%, 20%, 40%, and 60% (w/w) and freeze-dried albumen (15% w/w) were prepared in doubly distilled water. The mixture was agitated with a magnetic stirrer at room temperature (25 ± 1 °C) for 6 h. For all dispersions, the pH was adjusted to 7.0 with 2 N HCl. Such solutions were used to measure the extent of thermal denaturation, the dynamic rheological characterization, and to prepare the heat-induced gels for uniaxial compression measurements.

Preparation of heat-induced gels

Cylindrical gels were prepared by heating egg albumen solutions at 70, 80, and 90 °C for 30 min in a cylindrical brass vessel (inner diameter = 20.1 mm, height = 30 mm) using a water bath. After heating, the gels were immediately cooled in an ice bath and the samples were incubated at 10 ± 1 °C for 12 h, before being submitted to uniaxial compression measurements.

Differential scanning calorimetry (DSC)

The influence of sucrose on the thermal denaturation of egg albumen solutions was measured using a differential scanning calorimeter (TA Instruments, Model 2920 Modulated DSC, New Castle, Del., U.S.A.). The thermal curves were obtained using about 10 mg solution. The temperature was increased from 25 to 130 °C at a scanning rate of 10 °C/min and subsequently cooled to 25 °C at the same rate. The denaturation temperature (T_d) was measured at the point of maximum heat flow, and the enthalpy of denaturation (ΔH) was calculated based on the area under the transition peak, using a straight extension of the baseline (Savoie and Arnfield 1996). The onset temperature (T_0) was calculated from the intercept of the baseline and the extrapolated slope of the peak. Measurements were carried on 3 different samples (triplicates), and the results were reported as the average.

Dynamic rheological characterization

A stress controlled rheometer, Carri-Med CSL² 500 (TA Instruments, New Castle, Del., U.S.A.) was used to measure G' , the storage modulus, and G'' , the loss modulus, of albumen solutions, as a function of temperature, time, and frequency. A stainless-steel cone plate geometry was used, with a diameter of 6 cm and an angle of 1°59'. The 1st step in cure experiments always consisted of a temperature sweep performed from 30 to T_x °C (T_x = 70, 80, and 90 °C) at a constant heating rate (1 °C/min). After the temperature sweep, the rheological properties were monitored at constant T_x for 60 min until reaching the equilibrium values, followed by frequency sweep tests between 0.1 and 10 Hz for each T_x . Samples were covered with a thin layer of silicone oil to prevent sample dehydration during the experiments, and the measurements were carried out in duplicate. All the measurements were performed within the linear viscoelastic domain.

The initial temperature of the gel network formation can be considered as the point during heating where G' 1st leaves the baseline (Savoie and Arnfield 1996). To better visualize this event, the structure development was followed by the variation in the complex dynamic shear modulus (G^*) as a function of temperature (dG^*/dT), because the alteration in slope is more pronounced. Such a

point was arbitrarily defined as the temperature at which the structure development began (T_g), with dG^*/dT greater than $0.1 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$ (Takeuchi 2003).

Uniaxial compression measurement

Heat-induced gels were placed on the flat hold plate of a Universal Testing Machine TA.XT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, England). The mechanical properties and stress relaxation measurements were carried out at $10 \pm 1^\circ\text{C}$ under uniaxial compression. The gel properties were measured using a 25-kg load cell and an acrylic plate (30 mm diameter) lubricated with low viscosity silicon oil. All the measurements were carried out in triplicate. The data for force and height were converted into Hencky stress (σ_H) and strain (ϵ_H) in accordance with Eq. 3 and 4 (Steffe 1996).

$$\sigma_H = F(t) \left[\frac{H(t)}{H_0 \cdot A_0} \right] \quad (3)$$

$$\epsilon_H = -\ln \left[\frac{H(t)}{H_0} \right] \quad (4)$$

where $F(t)$ is force (N), A_0 is initial area of sample (m^2), H_0 is initial height of sample (m), and $H(t)$ is height of sample as a function of time (m).

Mechanical properties of the gels. Samples were compressed to 80% of the initial height at a crosshead speed of 1 mm/s . Stress (σ_p) and strain (ϵ_p) at fracture corresponded to the maximum point of the stress-strain curve. The elasticity modulus (E) was determined from the slope of the initial linear region of the stress-strain curve.

Compression-relaxation measurements. Compression relaxation tests were performed using an initial crosshead speed of 7 mm/s until a maximum deformation of 5%, which was maintained for 600 s. All measurements were made within the viscoelastic domain, and the data were fitted to the generalized Maxwell model (Peleg and Normand 1983) according to Eq. 5.

$$\frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} = E(t) = E_e + \sum_{i=1}^n E_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) \quad (5)$$

where $\sigma(t)$ is the stress as a function of time (Pa), ϵ_0 is the constant strain (5%) within the linear viscoelastic region, and E_e corresponds to the equilibrium modulus in a stress relaxation test (Pa); n is the number of Maxwell elements, and λ_i and E_i are the corresponding relaxation times (s) and elastic moduli (Pa), respectively.

The viscoelastic parameters λ_i and E_i , obtained from Eq. 3, were used to calculate the viscosity of Maxwell (η_i) from Eq. 6:

$$\eta_i = \lambda_i \cdot E_i \quad (6)$$

The maximum value observed for each formulation was used to evaluate the gel viscosity property, because it represents the main Maxwell element.

Statistical analysis

The experimental data were analyzed using a Statistica software package (StatSoft Inc. v. 5.5, Tulsa, OK, U.S.A.). The analysis of variance (ANOVA) was used to determine statistically significant differences among the treatments. When significant differences were detected, the means were separated using the Student t test to determine if the averages of the 2 sets of measurements were significantly different at $P < 0.05$.

Results and Discussion

Influence of sucrose addition on heat denaturation of egg albumen

Figure 1 shows a typical DSC thermogram of 15% w/w egg albumen solutions with added sucrose (0% to 60% w/w). The thermogram of egg albumen with no sugar shows 2 major endotherms at 60 to 65°C and 80 to 85°C , which probably correspond to the denaturation temperatures of ovotransferrin (conalbumin) and ovalbumin respectively. The endotherm peak for ovotransferrin was less perceptible because of its low concentration in egg albumen (Mine 1995; Relkin and others 1998). Ovomucoid denaturation was probably concealed by ovalbumin denaturation because the denaturation temperature of the former is 79°C at pH 7.0 (Donovan and others 1975). No peak could be observed at 75°C , corresponding to lysozyme denaturation (Donovan and others 1975), because the amount of this protein is relatively small as compared with the contents of ovotransferrin, ovomucoid, and ovalbumin.

Increases in sucrose concentration promoted significant increases in the onset and denaturation temperatures of ovotransferrin and ovalbumin, as shown in Figure 1. The onset temperatures of ovotransferrin were 59.1 and 76.4°C without and with 60% (w/w) of sucrose, respectively (Figure 2a). The ovalbumin T_0 values were 76.8 and 98.4°C , respectively. The increases in onset temperature with 60% w/w sucrose addition were approximately 17°C and 22°C for ovotransferrin and ovalbumin, respectively. Such a stabilizing effect of the sucrose molecules on the thermal unfolding of globular proteins is attributed to the excluded volume effect (Baier and McClements 2001). The denaturation temperatures (Figure 2b) for ovotransferrin and ovalbumin, without and with 60% (w/w) of sucrose, showed the same differences seen for the onset temperature values. The difference between the protein denaturation and onset temperatures was in the range from 2 to 3°C for ovotransferrin and from 4.5 to 5.0°C for ovalbumin, independent of the sugar concentration. A larger difference between the protein denaturation and onset temperatures of ovalbumin can be associated with a greater tendency for the protein to align into a well-structured three-dimensional network (Savoie and Arntfield 1996).

Measurement of the enthalpy associated with protein denaturation is an interesting way of evaluating the effect of environmental

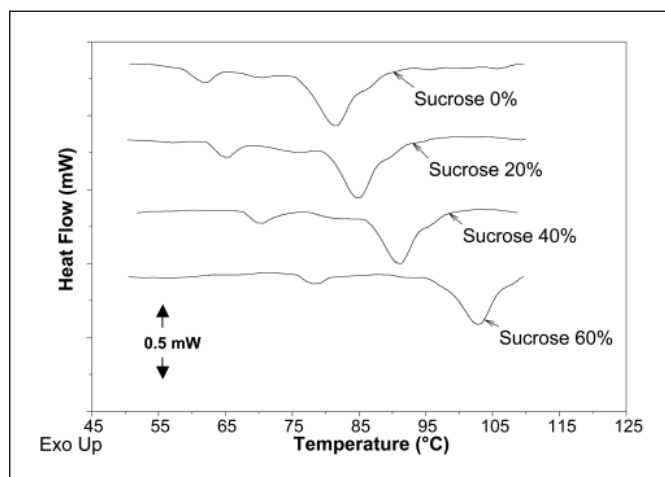


Figure 1—Thermogram of solutions containing 15% (w/w) of freeze-dried egg albumen with addition of sucrose (0% to 60% w/w).

conditions on protein stability. In this study, the values for the denaturation enthalpy of solutions containing 15% (w/w) of egg albumen proteins were only slightly affected by the addition of sucrose (Table 1), except for the samples containing 60% (w/w) of sucrose, which showed significantly lower values. The values for the denaturation enthalpies (ΔH) of ovotransferrin were 11.9 and 5.8 J/g protein, and for ovalbumin, 17.5 and 15.2 J/g protein, without and with 60% (w/w) of sucrose, respectively. A similar enthalpy value for ovalbumin at pH 7 was found by other authors (Relkin and others 1999), but was lower than expected owing to protein-protein interactions (exothermic event) during the recording time of the DSC curve (Relkin and others 1998). The lower enthalpy values for systems with 60% (w/w) sucrose could be attributed to a rise in the effective protein surface hydrophobicity, leading to conditions favoring protein-protein interactions (Relkin and others 1999) and decreasing the overall calorimetric heat of reaction.

Heat-induced egg albumen protein gelation

The heat-induced gelation process of egg albumen proteins was followed using oscillatory dynamic measurements and the evolution of the storage modulus (G') of egg albumen protein at different sucrose concentrations as a function of temperature, as shown in Figure 3. Only the temperature sweeps from 30 to 90 °C are shown because the others (up to 70 or 80 °C) exhibited similar behaviors. The abrupt increase in the G' slope could be associated with the gel point (Gosal and Ross-Murphy 2000), which was about 55 °C for albumen protein without sucrose. It can also be observed that increases in sucrose content displaced the gel point to higher temperatures in a similar way to the denaturation temperatures.

The differential variation of G^* versus temperature (dG^*/dT) was evaluated because of the better visualization of the abrupt change in rheological behavior during the initial stages of gel formation or structure development during heating. Figure 4a shows the variation in slope (dG^*/dT) occurring during the heating of egg albumen protein dispersions with or without sucrose (0% to 60% w/w) from 50 to 85 °C. The effect of sucrose addition on the temperature

Table 1—Results for denaturation enthalpy (ΔH) in J/g protein of gels formed from egg albumen solutions (15% w/w) with different concentrations of sucrose

Protein	Sucrose (% w/w)			
	0%	20%	40%	60%
Ovotransferrin	11.9AB	14.5A	14.7A	5.8B
Ovalbumin	17.5A	17.0AB	16.2AB	15.2B

Each value represents the mean of triplicates. Means within a row not followed by the same letter are different ($P < 0.05$).

at which structure development begins (T_g) in egg albumen gels ($dG^*/dT > 0.1$ Pa/°C) is shown in Figure 5.

Egg albumen dispersions containing 40% and 60% w/w of sucrose showed T_g values close to the ovotransferrin denaturation temperature (Figure 2b). Ovotransferrin is the most easily heat-denatured egg albumen protein (Mine 1995), playing a major role at the beginning of heat-induced gelling. Ovalbumin could strengthen egg albumen gels as from 80 °C, depending on the sugar concentration. Dispersions containing 20% w/w of sucrose showed a T_g value of 62.8 °C, which corresponds to the ovotransferrin onset temperature (Figure 2a). Dispersions without added sucrose showed a T_g value of 57.4 °C, which was below the ovotransferrin onset temperature (Figure 2a). Such results indicate that the addition of sugar displaced the beginning of network formation to higher temperatures. In addition, egg albumen proteins without added sucrose showed 2 “shoulders” during the increase in dG^*/dT , the 1st starting at around 61 to 65 °C and the 2nd at around 68 to 70 °C, as showed in Figure 4b. Egg albumen dispersions containing 20% w/w of sucrose showed similar behavior, but only one shoulder was observed, starting at around 65 to 68 °C (Figure 4b). The temperature range between the gel point and the beginning of the 1st shoulder seems to correspond to ovotransferrin denaturation (Figure 2b) in both cases. However, such behavior could not be observed at higher sugar concentrations. Thus, these shoulders could be associated

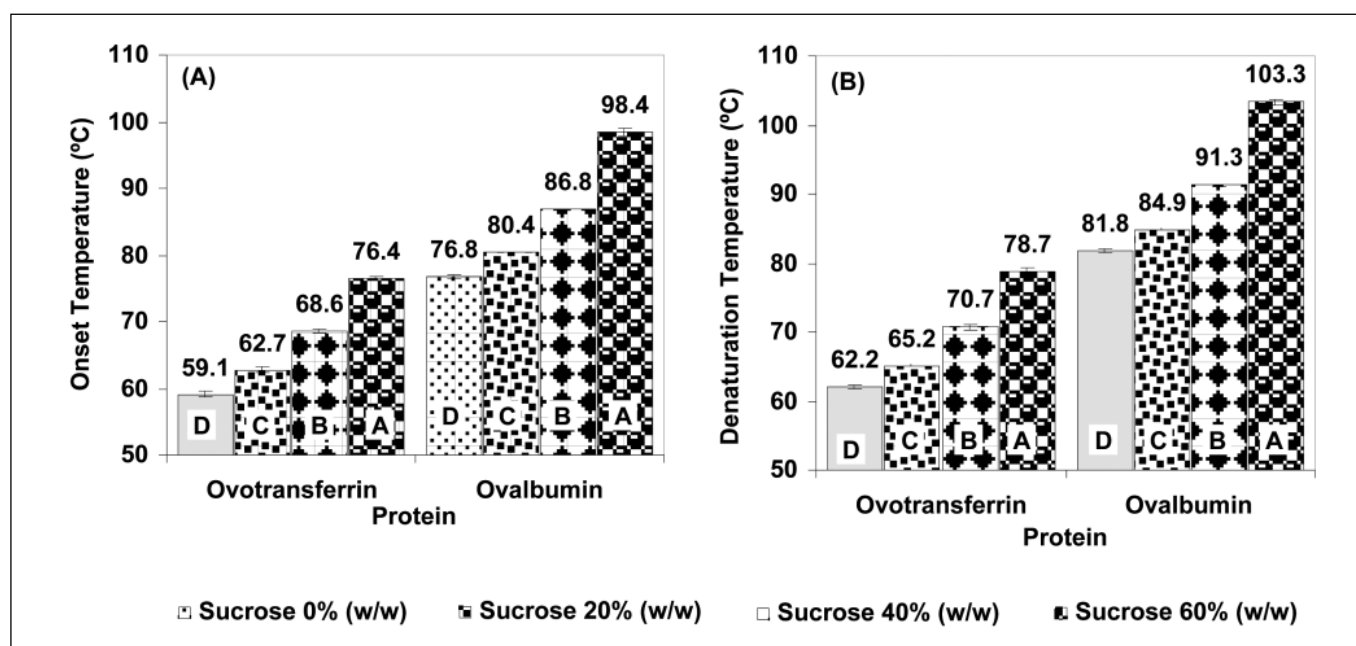


Figure 2—(a) Onset temperature and (b) denaturation temperature of solutions containing 15% (w/w) of egg albumen at different sucrose concentrations. Means that are not followed by the same letter are different ($P < 0.05$).

with slower steps of protein aggregation, in which case, the results indicate that the sucrose acted as an enhancer of protein-protein interactions, once denaturation had been reached. The main effect of sugar was probably to promote hydrophobic interactions (initiation phase of the gelling process) through modifications in the structure of the water surrounding the proteins (Dickinson and Merino 2002).

Influence of heat treatment and sucrose on the network density

The results obtained from the frequency sweeps showed the independence of G' on frequency, suggesting that egg albumen-sucrose gels formed a rubber-like network and showed elastic behavior (Ferry 1980), even at heat treatment temperatures. Such results allowed for the application of the theory of rubber elasticity to quantify the simultaneous effects of sucrose and heat treatment temperature on M_c , which is associated with the network cross-links density. M_c was calculated from G_0 (Table 2) obtained after the

heat treatments using Eq. 2. Values for G_0 below 5 kPa were observed for egg albumen proteins systems, in which ovalbumin denaturation (Figure 2b), responsible for the strength of the gel structure, did not occur. The highest value for G_0 was observed with a 40% sucrose concentration, after heating at a constant temperature of 90 °C. This effect can be attributed to the addition of sugar because the systems were subjected to a temperature well above that of protein denaturation, for a long period of time, causing completely irreversible protein denaturation (Kulmyrzaev and others 2000a; Baier and McClements 2001) and increasing gel rigidity.

M_c is defined as the average molecular weight (M_w) of the internal chains, that is, the molecular weight between cross-links (Hsieh and Regenstein 1992a, 1992b). Protein cross-linking refers to the formation of covalent bonds between polypeptide chains within a protein (intramolecular cross-links) or between proteins (intermolecular cross-links) (Feeney and Whitaker 1988). The M_c values decreased at higher heat treatment temperatures as shown in Figure 6. This result was related to decreases in the average molecular weight between adjacent cross-links due to an increase in disulfide bonds between protein molecules, while the length of the cross-linked chains (elastically active chains) shortened when the gel network was formed.

The M_c results for the gels showed a wide range, which was related to changes caused by both factors: heat treatment temperatures and sucrose addition. The greatest values for M_c or low network density were observed at 70 °C, because under such conditions of heat treatment, only ovotransferrin could be unfolded (up to a 40% sucrose concentration), contributing to the gel formation. A decrease in M_c was observed at 80 °C when the sucrose concentration decreased from 60% to 20% w/w ($P < 0.05$), which is related to an increase in cross-link formation. The effect of sucrose concentration was not observed between 20% and 0% w/w ($P < 0.05$). Thus, the sucrose effect was more pronounced at 40% and 60% w/w, decreasing the formation of cross-links due to the stabilization of the protein against thermal denaturation. The smallest values for M_c were observed with heat treatments performed at 90 °C, and no significant difference ($P < 0.05$) was observed between 0% and 60% w/w of sucrose addition. Such results are associated with the fact

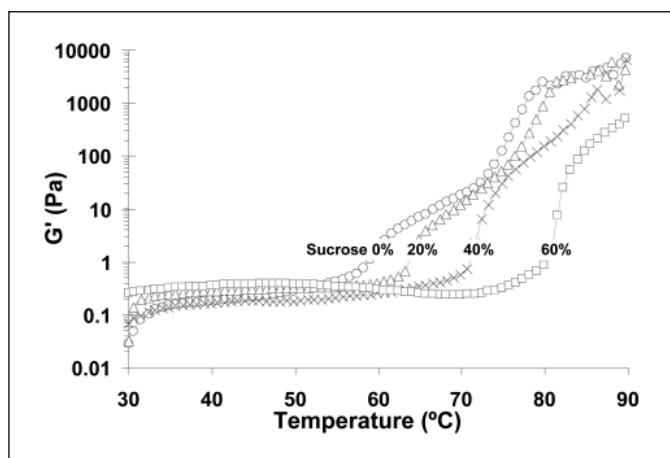


Figure 3—Temperature dependence of the G' (Pa) of egg albumen proteins in the range of sucrose concentrations from 0% to 60% (w/w).

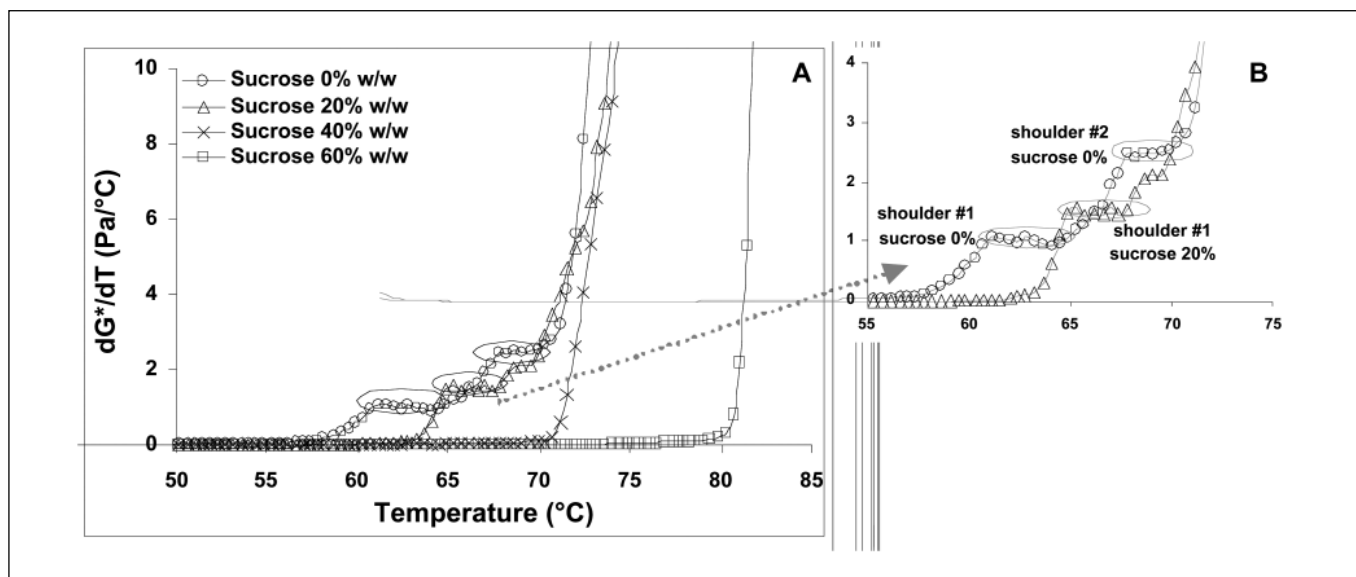


Figure 4—(a) Transitions in the rheological behavior of egg albumen proteins in the range of sucrose concentrations from 0% to 60% (w/w) as a function of temperature, as observed from alterations in the dG^*/dT (Pa/°C) slope. (b) Details of “shoulders” for egg albumen gels with 0% and 20% w/w sucrose concentration.

that the denaturation temperature of ovalbumin had been reached for all sucrose concentrations under this heat treatment condition. The theoretical molecular weight and the value for M_c between 2 disulphide bonds of ovalbumin are 42.699 kg/g mol (Nisbet and others 1981) and 13.679 kg/g mol, respectively (Hsieh and Regenstein 1992a, 1992b). Our results at 90 °C and 80 °C (0% to 20% sucrose concentration) showed similar M_c values to the theoretical one and no sugar effect, demonstrating that the gel strength at high temperatures was based mainly on disulphide bonds formed during heat treatment, although the sucrose could favor the hydrophobic interactions during the 1st step of gelation (Timasheff 1998).

Mechanical properties of egg albumen gels containing sucrose

The mechanical properties of heat-induced gels from egg albumen dispersions can be observed in Figure 7 and Figure 8. The gels forming at 70 °C/30 min were not analyzed because they were non-self-supporting and cannot therefore be adequately evaluated by uniaxial compression. Under such conditions, the ovalbumin is not

Table 2— G_0 (kPa) values obtained from frequency sweeps of egg albumen proteins containing 0% to 60% w/w of sucrose at heat treatment temperatures of 70, 80, and 90 °C

Temperature (°C)	Sucrose (% w/w)			
	0%	20%	40%	60%
70	0.50	0.10	0.06	0.01
80	11.28	8.23	1.75	0.16
90	11.51	12.39	16.03	11.75

Each value represents the mean of triplicates.

denatured, and a weak gel is formed, because this protein in the denatured form is responsible for strengthening the gel structure.

Figure 7a shows the stress at fracture behavior of egg albumen gels subjected to different heat treatments (80 and 90 °C/30 min) and containing different sugar concentrations (0% to 60% w/w) in the protein solutions. Both variables, heat treatment and sugar addition, showed a strong effect on hardness ($P < 0.05$). Heat-in-

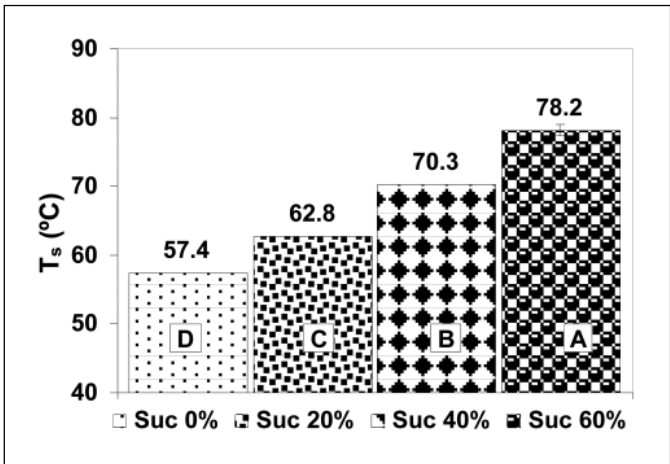


Figure 5—The temperature at which structure development begins (T_s) and its evolution in a range of sucrose concentrations from 0% to 60% (w/w). Means not followed by the same letter are different ($P < 0.05$).

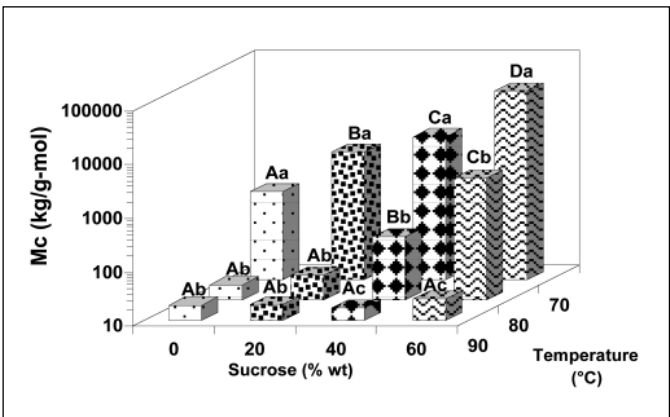


Figure 6— M_c (kg/g mol) values for egg albumen proteins containing 0% to 60% w/w of sucrose at temperatures of 70, 80, and 90 °C. Means within axis x (sucrose) not followed by the same letter are different and means within axis z (temperature) not followed by the same letter are different ($P < 0.05$).

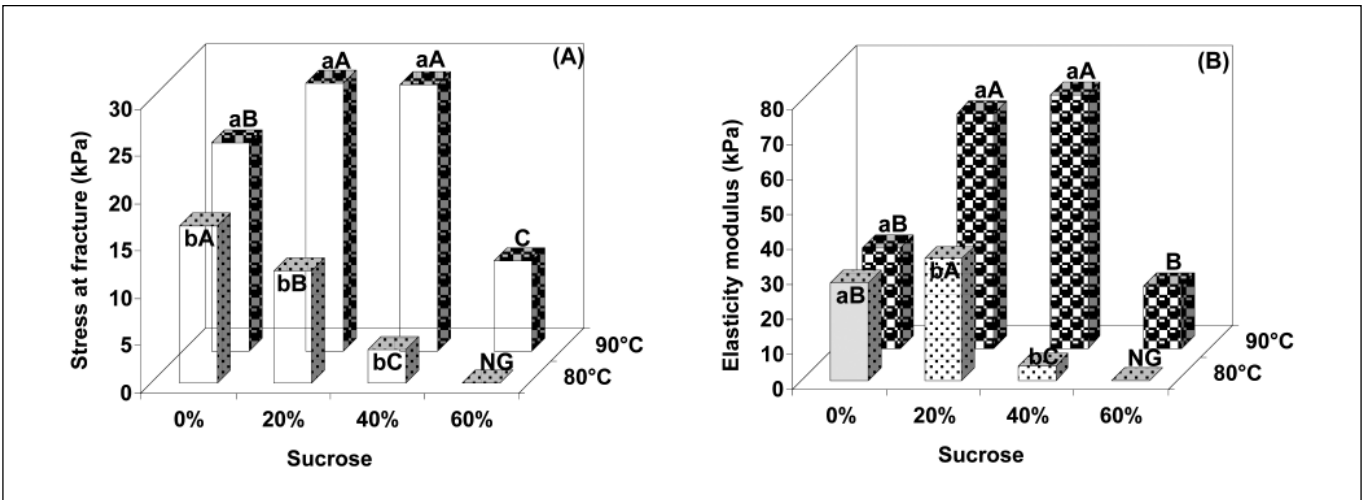


Figure 7—Effects of sucrose concentration and temperature of heat treatment on (a) stress at fracture and (b) elasticity modulus of solutions containing 15% (w/w) egg albumen proteins. Means within axis x not followed by the same letter are different, and means within axis z not followed by the same letter are different ($P < 0.05$). NG, non-self-supporting gel.

Egg albumen protein gelation . . .

duced gels at 80 °C showed lower rupture stress than those formed at 90 °C for each sugar concentration.

Gels induced by heat treatment at 80 °C/30 min showed a decrease in stress at fracture with increase in sucrose concentration, and at sucrose concentrations of 60% w/w did not form a self-supporting gel. Similar behavior was observed in the rheological dynamic measurements (Table 2). However, the results for elasticity modulus (Figure 7b) also showed a behavior similar to that seen in the dynamic rheological measurements. Gels induced by heat treatment at 90 °C/30 min with 20% to 40% w/w sucrose did not show significant differences at the 5% level for stress at fracture values, but decreased hardness can be observed for the gels without sucrose. In addition, egg albumen gels with a sucrose concentration of 60% w/w were weaker than gels containing a smaller amount of sucrose under the same heat treatment conditions. Under such conditions of sugar concentration, the denaturation temperature of ovalbumin was above 90 °C (Figure 2). Similar behavior was ob-

Table 3— M_c (kg/g mol) values calculated from E for egg albumen proteins containing 0% to 60% w/w of sucrose, at heat treatment temperatures of 80 and 90 °C

Temperature (°C)	Sucrose (% w/w)			
	0%	20%	40%	60%
80	18.68	16.45	147.97	NG
90	17.99	8.46	8.65	38.70

Each value represents the mean of triplicates. NG, non-self-supporting gel.

served for the elasticity modulus results under the same heat treatment conditions (Figure 7b).

The increase in stress at fracture and elasticity modulus with sugar addition (20% to 40% w/w) can be associated with an increase in the effective number of interacting particles and the strengthening of the particle interactions, leading to harder and firmer gels (Bryant and McClements 2000). However a further enhancement of the gel properties with the addition of 60% w/w sucrose did not occur, probably because the heat treatment employed was insufficient to completely unfold the protein.

The strain at fracture of gels (Figure 8) showed a similar behavior to that of stress at fracture with heat treatment at 80 °C/30 min. Conversely, the addition of 20% or 40% w/w of sucrose did not show significant differences ($P < 0.05$) on strain at fracture. At 60% w/w of sucrose concentration a self-supporting gel failed to form. Under heat treatment at 90 °C/30 min, strain at fracture decreased with increase in sucrose concentration, and the differences between sucrose concentrations of 20% and 40% w/w and between sucrose concentrations of 40% and 60% w/w were not significant ($P < 0.05$).

M_c was also calculated from the elasticity modulus (E) data obtained at 10 °C. For albumen gels without sucrose, analyzed at temperatures of 80 and 90 °C, the M_c values were practically the same (Table 3) and nearly reached the values obtained at higher temperatures (Figure 6).

With increasing sucrose concentrations from 20% to 40% w/w, the M_c calculated from E showed lower values than those obtained from G_0 , which could be related to an effect of sucrose in promoting hydrogen bonding between protein and water during cooling, enhancing the gel network density. Moreover at a 60% w/w sucrose concentration, the M_c value increased for gels treated at 90 °C, dif-

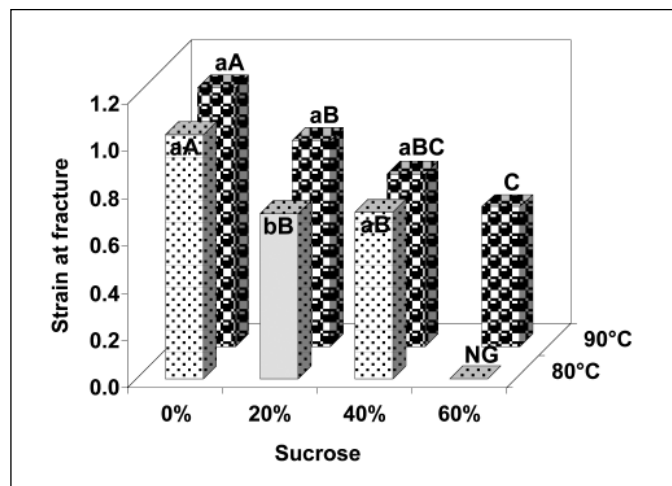


Figure 8—Effects of sucrose concentration and temperature of heat treatment on strain at fracture of egg albumen gels (15% w/w). Means (ABC) within axis x not followed by the same letter are different and means (ab) within axis z not followed by the same letter are different ($P < 0.05$). NG, non-self-supporting gel.

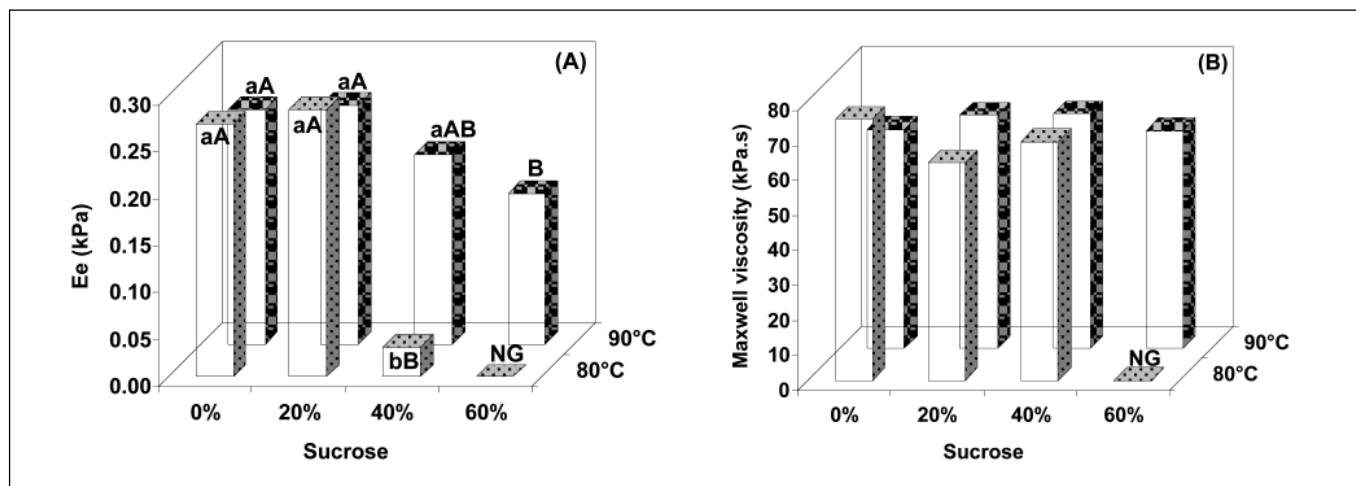


Figure 9—(a) Equilibrium modulus (E_e) and (b) Maxwell viscosity (η_m) of heat-induced gels from egg albumen solutions in the range of sucrose concentration from 0% to 60% (w/w) and heat treatment at 80 and 90 °C for 30 min. Means not followed by the same letter are different ($P < 0.05$). NG, non-self-supporting gel.

fering from the M_c obtained from G_0 . Other authors also observed such a change in behavior (Belyakova and others 2003; Braga and Cunha 2004) for Na-caseinate and sucrose gels. The difference in the values obtained for M_c using G_0 and E could be associated with different experimental conditions such as temperature measurement, stabilization time, and forces involved in the rheological analyses. The elasticity modulus was obtained from gels stabilized at 10 °C for 12 h under uniaxial compression, whereas G_0 was achieved from frequency sweeps under shear, immediately after heat treatment. Such results reinforce the need to evaluate different properties under unlike conditions to obtain a better understanding of protein interactions.

Relaxation stress spectra

The stress relaxation behavior of heat-induced gels from egg albumen solutions was studied, and the generalized Maxwell model (Eq. 5) was fitted to the curves obtained. For a better fit of the generalized Maxwell model, 2 sets of viscoelastic elements (damping and spring) were used. The maximum values for the equilibrium (elasticity) modulus (E_e) and Maxwell viscosity (η_M) were considered as representative of the elastic and viscous behaviors, respectively, of heat-induced gels from egg albumen. The effect of sucrose addition (0% to 60% w/w) and temperature (80 and 90 °C for 30 min) on the relaxation properties of the gels can be observed in Figure 9.

For the gels without and with 20% (w/w) sucrose addition, no differences were observed ($P < 0.05$) either for sucrose addition or for intensity of heat treatment (80 or 90 °C/30 min). However, at 80 °C/30 min, an increase of more than 20% w/w of sucrose (40% w/w) caused a decrease in the equilibrium modulus, which was not observed at 90 °C/30 min, probably because the more drastic heat treatment reached the denaturation temperature of ovalbumin. With a further increase of 20% sucrose (60% w/w of sucrose) and heat treatment at 80 °C/30 min, a self-supporting gel was not formed and at 90 °C/30 min, the equilibrium modulus was lower than that obtained at lower sucrose concentrations ($P < 0.05$). The behavior of the elastic equilibrium modulus was similar to that of strain at fracture.

The behavior of the Maxwell viscosity is shown in Figure 9b. It can be seen that there was no statistical difference ($P < 0.05$) between the different heat treatments and sucrose concentration, except at 60% w/w of sucrose and a heat treatment of 80 °C/30 min, when a self-supporting gel did not form.

Discussion

Thermograms of solutions of egg albumen protein containing sucrose showed 2 peaks corresponding to the denaturation temperatures of ovotransferrin and ovalbumin. An increase in the sucrose concentration promoted a significant increase in the values of the denaturation and onset temperatures. This effect of sucrose on protein denaturation affected the gelation process, because it increased the onset temperature of heat denaturation and consequently altered bond formation during gelation (Rich and Foegeing 2000). As a consequence, the gel point temperature increased and corresponded to the ovotransferrin denaturation temperature. This was considered to be the 1st step in egg albumen gelation (Kulmyrzaev and others 2000a; Baier and McClements 2001). After thermal unfolding, greater cross-link formation was observed with increasing heat treatment temperature.

In a general way, the properties of the egg albumen gels showed that sucrose promoted an improvement in the gel network up to a determined value of sugar concentration. At higher sugar concentrations, the values for the mechanical properties decreased, even-

tually failing to form a self-supporting gel (Bryant and McClements 2000; Kulmyrzaev and others 2000a). Such a result could be related to an incomplete unfolding of the ovalbumin under these conditions.

The effect of sucrose on gel network formation was probably a complex interaction of 2 processes: promoting an increase in the temperature at which globular proteins molecules unfold (Jou and Harper 1996) and altering the magnitude of the attractive and repulsive forces between protein molecules (Timasheff 1998), which may exert an effect on the structural organization of the protein molecules within the gel as well as strengthening the bonds between the proteins. Heat treatments of the protein solutions at temperatures below that of protein denaturation were not sufficient to expose the hydrophobic and sulphydryl groups originally located in the interior of the ovalbumin (Mulvihill and Donovan 1987), decreasing protein interaction. However, if the heat treatment was performed at temperatures higher than the ovalbumin denaturation temperature, an increase in the strength of protein-protein interaction was promoted relative to that of protein-solvent interaction, thereby enhancing protein aggregation (Kulmyrzaev and others 2000b). In this case, sugar molecules compete for the hydration water, which increases the attraction between protein molecules and therefore facilitates aggregation and gel formation. Our results showed such behavior up to 40% w/w of added sucrose. This effect of sugar has been attributed to preferential protein hydration (Lee and Timasheff 1981), which is based on the fact that the sugar molecules are preferentially excluded from the region immediately surrounding the proteins. The origin of this exclusion is due to a combination of the excluded volume effect, caused by steric exclusion of larger sugar molecules (relative to water molecules), and differential interaction effects (protein-dependent and protein-independent) (McClements 2001; Baier and McClements 2001). A recently published paper suggested that this effect was associated with changes in thermodynamic affinity of the protein for the aqueous medium. At low sugar concentrations, there is an increase in hydrogen bonding between protein and water, which is not observed at high sucrose concentrations (Belyakova and others 2003). Our M_c results confirmed that secondary forces such as hydrophobic and hydrogen bonding were also involved in the gel strengthening.

Conclusions

The thermal and rheological properties of egg albumen proteins showed a strong dependence on sucrose concentration. Sucrose shifted the unfolding temperature of proteins to higher values so that it was necessary to employ more drastic heat treatment conditions to start the gelation process. However heat-induced gels from egg albumen proteins with the addition of sucrose showed enhanced protein interaction, because the temperature used was higher than the denaturation temperature of ovalbumin. Such an effect was attributed to the exclusion volume effect, which facilitated aggregation and gel formation.

Acknowledgments

Special thanks to Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) for financial support.

References

- AOAC. 1995. Official methods of analysis of the AOAC. 16 ed. Washington, DC: Assn. of Official Analytical Chemists.
- Antipova AS, Semenova MG, Belyakova LE. 1999. Effect of sucrose on the thermodynamic properties of ovalbumin and sodium caseinate in bulk solution and at air-

- water interface. *Colloids Surf B Biointerfaces* 12(3-6):261-70.
- Baier S, McClements J. 2001. Impact of preferential interactions on thermal stability and gelation of bovine serum albumin in aqueous sucrose solutions. *J Agric Food Chem* 49(5):2600-8.
- Belyakova LE, Antipova AS, Semenova MG, Dickinson E, Merino LM, Tsapkina EN. 2003. Effect of sucrose on molecular and interaction parameters of sodium caseinate in aqueous solution: relationship to protein gelation. *Colloids Surf B Biointerfaces* 31(1-4):31-46.
- Beveridge T, Jones L, Tung MA. 1984. Progel and gel formation and reversibility of gelation of whey, soybean, and albumin protein gels. *J Agric Food Chem* 32(2):307-13.
- Braga ALM, Cunha RL. 2004. The effects of xanthan conformation and sucrose concentration on the rheological properties of acidified sodium caseinate-xanthan gels. *Food Hydrocolloids* 18(6):977-86.
- Bryant CM, McClements DJ. 2000. Influence of sucrose on NaCl-induced gelation of heat denatured whey protein solutions. *Food Res Intl* 33(8):649-53.
- Clark AH, Ross-Murphy SB. 1985. The concentration-dependence of bio-polymer gel modulus. *Brit Polym J* 17(2):164-8.
- Das KP, Kinsella JE. 1990. Effect of heat denaturation on the adsorption of beta-lactoglobulin at the oil-water interface and on coalescence stability of emulsions. *J Colloid Interface Sci* 139(2):551-60.
- Dickinson E, Merino LM. 2002. Effect of sugars on the rheological properties of acid caseinate-stabilized emulsion gels. *Food Hydrocolloids* 16(4):321-31.
- Donovan JW, Mapes CJ, Davis JG, Garibaldi JA. 1975. Differential scanning calorimetric study of stability of egg-white to heat denaturation. *J Sci Food Agric* 26(1):73-83.
- Famelart MH, Tomazewski J, Piot M, Pezennec S. 2003. Comparison of rheological properties of acid gels made from heated casein combined with beta-lactoglobulin or egg ovalbumin. *Int Dairy J* 13(2-3):123-34.
- Feeney RE, Whitaker JR. 1988. Importance of cross-linking reactions in proteins. *Adv Cer Sci Technol* IX:21-43.
- Ferry JD. 1980. *Viscoelastic properties of polymers*, 3 ed. New York: John Wiley & Sons.
- Fu J-T, Rao MA. 2001. Rheology and structure development during gelation of low-methoxyl pectin gels: the effect of sucrose. *Food Hydrocolloids* 15(1):93-100.
- Gosal WS, Ross-Murphy SB. 2000. Globular protein gelation. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 5(3-4):188-94.
- Hickson DW, Alford ES, Gardner FA, Diehl K, Sanders JO, Dill CW. 1982. Changes in heat-induced rheological properties during cold-storage of egg-albumin. *J Food Sci* 47(6):1908-11.
- Hsieh YL, Regenstien JM. 1992a. Elastic attributes of heated egg protein gels. *J Food Sci* 57(4):862-8.
- Hsieh YL, Regenstien JM. 1992b. Modeling protein gelation and application of entropy elasticity to understand protein gel properties. *J Texture Stud* 23:379-401.
- Jou KD, Harper WJ. 1996. Effect of di-saccharides on the thermal properties of whey proteins determined by differential scanning calorimetry (DSC). *Milchwissenschaft—Milk Sci Int* 51(9):509-12.
- Kulmyrzaev A, Bryant C, McClements DJ. 2000a. Influence of sucrose on the thermal denaturation, gelation, and emulsion stabilization of whey proteins. *J Agric Food Chem* 48(5):1593-7.
- Kulmyrzaev A, Cancelliere C, McClements DJ. 2000b. Influence of sucrose on cold gelation of heat-denatured whey protein isolate. *J Sci Food Agric* 80(9):1314-8.
- Lee JC, Timasheff SN. 1981. The stabilization of proteins by sucrose. *J Biol Chem* 256(14):7193-201.
- Leonard AL, Cisneros F, Kokini JL. 1999. Use of the rubber elasticity theory to characterize the viscoelastic properties of wheat flour doughs. *Cer Chem* 76(2):243-8.
- McClements DJ. 2001. Estimation of steric exclusion and differential interaction contributions to protein transfer free energies in aqueous cosolvent solutions. *Food Hydrocolloids* 15(4-6):355-63.
- Mine Y. 1995. Recent advances in the understanding of egg white protein functionality. *Trends Food Sci Technol* 6(7):225-32.
- Morr CV, German B, Kinsella JE, Regenstien JM, Vanburen JP, Kilara A, Lewis BA, Mangino ME. 1985. A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. *J Food Sci* 50(6):1715-8.
- Mulvihill DM, Donovan M. 1987. Whey proteins and their thermal-denaturation—A review. *Irish J Food Sci Technol* 11(1):43-75.
- Nisbet AD, Saundry RH, Moir JG, Fothergill LA, Fothergill JE. 1981. The complete amino-acid sequence of hen ovalbumin. *Eur J Biochem* 115:335-45.
- Peleg M, Normand MD. 1983. Comparison of two methods for stress-relaxation data presentation of solid foods. *Rheologica Acta* 22(1):108-13.
- Relkin P, Hagolle N, Dalgleish DG, Launay B. 1999. Foam formation and stabilisation by pre-denatured ovalbumin. *Colloids Surf B Biointerfaces* 12(3-6):409-16.
- Relkin P, Meyheuc T, Launay B, Raynal K. 1998. Heat-induced gelation of globular protein mixtures—A DSC and scanning electron microscopic study. *J Thermal Anal Calorim* 51(3):747-55.
- Rich LM, Foegeding EA. 2000. Effects of sugars on whey protein isolate gelation. *J Agric Food Chem* 48(10):5046-52.
- Savoie VJ, Arntfield SD. 1996. Effect of pH and cations on the thermally induced gelation of ovalbumin. *J Texture Stud* 27(3):287-306.
- Steffe JF. 1996. *Rheological methods in food process engineering*. 2nd ed. East Lansing, Mich.: Freeman Press. 428 p.
- Takeuchi KP. 2003. Rheological and thermal analyses of milk protein systems with carrageenan and sucrose addition (Masters Dissertation). Campinas, Universidade Estadual de Campinas. 154 p. (in Portuguese). Available in: <http://libdigi.unicamp.br/document/list.php?tid=40>. Accessed March 14, 2005.
- Timasheff SN. 1998. Control of protein stability and reactions by weakly interacting cosolvents: The simplicity of the complicated. *Advances in Protein Chemistry* p 355-432.
- Torchinsky YM. 1981. *Sulfur in proteins*. Oxford, U. K.: Pergamon Press.
- Treloar LRG. 1975. *The physics of rubber elasticity*. 3rd ed. Oxford, England: Clarendon Press.
- Yamashita H, Ishibashi J, Hong YH, Hirose M. 1998. Involvement of ovotransferrin in the thermally induced gelation of egg white at around 65 °C. *Biosci Biotechnol Biochem* 62(3):593-5.

ÍNDICE REMISSIVO

1. A.O.A.C., 1995..... 47
2. AKTON, 1999 43
3. ALONSO-SALCES et al., 2005 21
4. ALSINA et al., 1996 16
5. ARNTFIELD et al., 1989 21
6. BARNES et al., 1989 26
7. BARROS NETO et al., 2001 56
8. BEVERIDGE et al., 1984 30
9. BIRD et al., 1960 25
10. CALADO e MONTGOMERY, 2003..... 3, 57
11. CHANG e CHEN, 2000..... 33
12. CHATTERJ, 1970 15
13. CHEFTEL et al., 1989.. 19, 107
14. CHRIST et al., 2005.....53, 76, 89, 121, 137, 145
15. CLARK e ROSS-MURPHY, 1985..... 30
16. COBOS et al., 1995 8
17. COSTEL et al., 1996..... 32, 33
18. CROGUENNEC et al., 2002 30
19. CUNHA et al., 2000 14, 15
20. CUNHA et al., 2005 85
21. DALGLEISH, 1990..... 12
22. DAS e KINSELLA, 1990 30, 133
23. DERRINGER e SUICH, 1980 57
24. DONOVAN et al., 1975..... 121
25. FAESP, 2002 9
26. FERREIRA et al., 2002..... 14, 17, 84, 88
27. FERRY, 1980 25, 29
28. FRANKE e KIEBLING, 2002 2, 18
29. GIBOREAU et al., 1994 27
30. GIESE, 2000..... 21
31. GONNET, 1998 23, 114
32. GOSAL e ROSS-MURPHY, 2000..... 132
33. GRACE e MATTHUR, 1978 15
34. GRAESSLEY, 1984 29
35. GRBAVCIC et al., 2004 17
36. GUEDES, 2005 2
37. HADZISMAJLOVIC et al., 1989 17
38. HALL, 1996..... 18, 19, 21
39. HAMMERSHOJ et al., 2004 1, 91
40. HANDA e KURODA, 1999... 10
41. HANDA et al., 2001 10, 18
42. HANDPRINT, 2005..... 23
43. HART, 1989..... 8
44. HILL et al., 1997 23, 114
45. HUDSON et al., 2000 20
46. I.A.L., 1976 7
47. I.B.G.E., 2006 1, 9, 173
48. KAVANAGH e ROSS-MURPHY, 1998 29

49.KHALID e MUJUMDAR, 1982 17	73.QUIAN e GU, 1992 17
50.KOCH e LICHT, 1977 37, 38	74.RAOULT-WACK et al., 1989 12
51.KULMYRZAEV et al., 200030, 133	75.RELKIN et al., 1998 20
52.KUTSAKOVA, 2004...14, 18, 107	76.RENKEMA et al., 2000 49
53.KWOK et al., 1999..25, 95, 101	77.REYES et al., 1998..... 16
54.LABUZA, 1976..... 2	78.ROCHA et al., 1995 3, 14
55.LE DENMAT et al., 1999.. 2, 10	79.ROMANOFF e ROMANOFF, 1963..... 8
56.LECHEVALIER et al., 2005 21, 31	80.ROSS-MURPHY, 1998..... 27
57.LEE e CHEN, 1999..... 2, 10	81.SANTOS et al., 1997 11
58.LUCEY e SINGH, 1997..... 33	82.SAVOIE e ARNTFIELD, 1996 29, 51, 53
59.MADONNA et al., 1980..... 15	83.SGARBIERI, 1998 19, 20
60.MAIALLE, 1996....3, 13, 14, 35, 36	84.SHILTON e NIRANJAN, 1993 13
61.MARTINEZ et al., 1992..... 14	85.SILVA, 2006 8, 9
62.MARTINS, 2002..... 1, 9	86.SPITZNER NETO et al., 2001 14
63.MATTHUR e EPSTEIN, 19743, 14	87.SPITZNER NETO et al., 2002 14
64.MATTHUR e GISHLER, 1955 3, 13	88.STADELMAN e COTERILL, 1986..... 1, 7, 8, 33, 34, 173
65.MEDEIROS et al., 2002 74	89.STATSOFT INC, 2000..... 56
66.MINE, 1995.....7, 8, 21, 105, 122, 133, 141	90.STEFFE, 1996. 31, 33, 54, 146
67.MORR et al., 1985....19, 47, 51, 105	91.SZENTMARJAY, 1995 16
68.MUJUMDAR, 1982 15	92.TAKEUCHI, 2003... 20, 53, 151
69.OLIVA et al., 2003 123	93.TARUNA E JINDAL, 200212, 14
70.PASSOS et al., 2004 14	94.VEGA-MERCADO et al., 2001 11
71.PATROSE e CARAM, 1984..15	95.WEIJERS et al., 2002 31
72.PELEG e NORMAND, 1983. 31, 55	96.WRIGHT, 1984 20
	97.WUNDERLICH, 2000 20